



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ERIVELTON RIBEIRO DE SOUZA**

**ESTUDO DA GERAÇÃO DE VAPOR QUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DE AN-  
TIMÔNIO INORGÂNICO EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL**

**ILHÉUS - BAHIA**

**2017**

**ERIVELTON RIBEIRO DE SOUZA**

**ESTUDO DA GERAÇÃO DE VAPOR QUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO INORGÂNICO EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL**

Dissertação de mestrado apresentada a Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Analítica, para obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Daniel de Castro Lima**

ILHÉUS - BAHIA

2017

S729

Souza, Erivelton Ribeiro de.

Estudo da geração de vapor químico para determinação de antimônio inorgânico em amostras de interesse ambiental / Erivelton Ribeiro de Souza. – Ilhéus, BA: UESC, 2017.

xiv, 104 f. : il.; anexo.

Orientador: Daniel de Castro Lima.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Santa Cruz. Programa de Pós-graduação em Química. Inclui referências.

1. Química analítica. 2. Antimônio. 3. Espectrometria de absorção atômica. 4. Geração de vapor químico. I. Título.

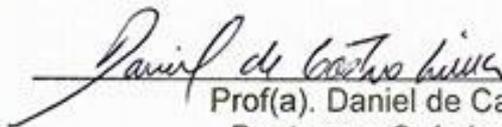
CDD 543

ERIVELTON RIBEIRO DE SOUZA

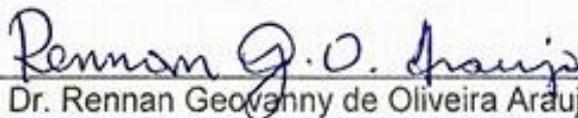
**Etudo da geração de vapor químico para determinação de antimônio inorgânico em amostras de interesse ambiental**

Ilhéus, 24 de julho de 2017.

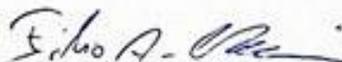
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof(a). Daniel de Castro Lima  
Doutor em Química - UFBA  
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC  
Orientador(a)



Prof(a). Dr. Rennan Geovanny de Oliveira Araujo (UFBA)  
Doutor em Química Analítica - UFBA  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)



Prof(a). Dr. Fábio Alan Carquija Amorm (UESC)  
Doutor em Química - UFBA  
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC

## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho é dedicado em primeiro lugar a Deus, que esteve sempre me guiando durante essa jornada, me dando forças quando eu achava que não tinha mais e me mostrando que posso todas as coisas naquele que me fortalece.

Aos meus amados Pais (Marinalva e Elizeu) e irmã Érica pela dedicação, amor, e por jamais medirem esforços, ajudando-me na concretização dessa etapa da minha vida.

Ao professor Dr. Daniel de Castro Lima, pela orientação, apoio e amizade.

Ao professor Dr. Anderson e outros professores da uesc por disponibilizar equipamentos e infraestrutura para realização de parte desse trabalho.

Ao apoio dos amigos, Lucas Oliveira, Lucas Ferraz, Rafa França e Marina, pela colaboração mais direta neste trabalho.

Ao Programa de pós graduação em Química, pela oportunidade de realizar esse trabalho, aos professores da graduação e pós-graduação e seus funcionários.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), pela bolsa.

SOUZA, E. R. **Estudo da geração de vapor químico para determinação de antimônio inorgânico em amostras de interesse ambiental** . 118p. Dissertação de mestrado (Química) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, Bahia, 2016.

## RESUMO

Neste trabalho, métodos analíticos foram desenvolvidos para a geração de vapor químico e determinação de antimônio utilizando um sistema de geração de vapor químico e detecção por espectrometria de absorção atômica (HG-AAS). Um estudo univariado dos fatores envolvidos no processo foi realizado para aumentar a eficiência na geração de vapor químico, tais como: concentração do  $\text{NaBH}_4$ , vazão do gás de purga e concentração de ácido clorídrico, tendo como melhores condições; 0,5 % de  $\text{NaBH}_4$ , vazão do gás do Argônio de  $40 \text{ mL min}^{-1}$  e ácido clorídrico  $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Através da análise do tempo de reação e dos coeficientes de correlação (R) e sensibilidades, foi constatado a partir de gráficos que o melhor tempo foi em 20 s. Os limites de detecção e de quantificação foram  $0,07$  e  $0,20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, para Sb total. A precisão foi expressa como desvio padrão relativo (RSD %) nas concentrações de  $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e  $9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , correspondendo a 1,20 % e 7,12 %, respectivamente. A validação do método através da análise dos materiais de referências certificados *Folha de Maçã* - SRM 1515 e *Tecido de Ostra* - NIST SRM 1566b, submetidos ao processo de digestão com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , não apresentaram diferença significativa, ao nível de 95 %, entre os valores encontrados e certificados. A exatidão do método proposto também foi verificada por meio de testes de adição e recuperação do analito em amostra de água estuarina, obtendo uma recuperação de 93 %, com RSD valor de 0,34 % (n=3). Para a determinação de Sb total em amostra teste da Baía do Pontal, Ilhéus, Bahia, variou em torno de  $0,51 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de antimônio, abaixo do valor máximo permitido conforme a Resolução nº 257/2005 do CONAMA para água doce, proveniente de rios e seus afluentes.

**Palavras chave:** Geração de vapor químico, antimônio, HG AAS.

SOUZA, E. R. **Study of chemical steam generation for determination of inorganic antimony in samples of environmental interest.** 118p. Master's dissertation(Chemistry) – Santa Cruz State University, Ilhéus, Bahia, 2016.

### ABSTRACT

In this work, analytical and developed methods for chemical vapor generation and antimony determination, use a chemical vapor generation and atomic absorption detection (HG-AAS) system. A univariate study of the factors involved in the process was performed to increase the efficiency in the generation of chemical vapor, such as: NaBH<sub>4</sub> concentration, purge gas flow rate and hydrochloric acid concentration; having better conditions; 0.5% NaBH<sub>4</sub>, Argon gas flow of 40 mL min<sup>-1</sup> and 4.5 mol L<sup>-1</sup> hydrochloric acid. Through the analysis of the reaction time and the correlation coefficients (R) and sensitivities, it was observed from the graphs that the best time was in 20 s. The limits of detection and quantification were 0.07 and 0.20 µg L<sup>-1</sup>, respectively, for total Sb. Precision was expressed as relative standard deviation (RSD%) at concentrations of 2 µg L<sup>-1</sup> and 9 µg L<sup>-1</sup>, corresponding to 1.2% and 7.12%, respectively. The validation of the method through the analysis of the reference materials of the Leaf of Apple - SRM 1515 and Ostra Tissue - NIST SRM 1566b, submitted to the digestion process with HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, did not present a significant difference difference of 95% , between the values found and certified. An accuracy of the proposed method was also verified by addition and recovery tests of the analyte in a sample of estuarine water, obtaining a recovery of 93%, with RSD value of 0.34% (n = 3). For a determination of Sb in a sample of Pontal Bay, Ilhéus, Bahia, it varied around 0.51 µg L<sup>-1</sup> of antimony, below the maximum authorized value according to Resolution No. 257/2005 of CONAMA for fresh water, coming from of rivers and their tributaries.

**Keywords:** Generation of chemical vapor, antimony, HG AAS.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Interferências não-espectrais na geração de hidretos.....	40
<b>Figura 2:</b> Configuração de um recipiente para geração de vapor químico.....	41
<b>Figura 3:</b> Tampa do recipiente de reação para geração de hidretos .....	42
<b>Figura 4:</b> Configuração da tampa do recipiente .....	42
<b>Figura 5:</b> Gráfico das variações de Temperatura x concentração/ Temperaturas x massa do precursor. ....	49
<b>Figura 6:</b> Gráficos dos sinais analíticos para o As nas figuras a),b),c), e d) .....	52
<b>Figura 7:</b> Ilustração do sistema para o permanganato de potássio na geração de hidreto .....	53
<b>Figura 8:</b> Ilustração do sistema para o AAS .....	60
<b>Figura 9:</b> Localização do ponto de coleta da amostra de água.....	61
<b>Figura 10:</b> Pontos de coleta .....	61
<b>Figura 11:</b> Diagrama esquemático a) dedo frio; b) tubo de digestão e c) dedo frio acoplado ao tubo de digestão ( CAVALCANTE,D.D., 2014). ....	62
<b>Figura 12:</b> Perfil do sinal atômico do Sb utilizando o precursor Zn. ....	64
<b>Figura 13:</b> Gráfico de pareto para avaliar as variáveis.....	66
<b>Figura 14:</b> Superfície de resposta: a) massa x concentração ácida; b) vazão x concentração ácida; c) massa x vazão. ....	67
<b>Figura 15:</b> Varredura do espectro de absorção molecular do permanganato de potássio .....	68
<b>Figura 16:</b> Espectro de absorção do íon permanganato após a reação com o hidreto de Sb...	71
<b>Figura 17:</b> Espectro de absorção do íon permanganato de potássio ampliado.....	71

<b>Figura 18:</b> Condição de 4,5 mol L <sup>-1</sup> ; 0,5% e vazão 40 mL min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1407 e 1408, respectivamente .....	72
<b>Figura 19:</b> Condição de 6,0 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,0 % e vazão 40 mL min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1338 e 1392, respectivamente .....	73
<b>Figura 20:</b> Concentração do borohidreto de sódio vs vazão mantendo a concentração ácida de 4,5 mol L <sup>-1</sup> fixo .....	73
<b>Figura 21:</b> Concentração do borohidreto de sódio vs Vazão mantendo a concentração ácida de 6,0 mol L <sup>-1</sup> fixo .....	74
<b>Figura 22:</b> Concentração do borohidreto de sódio vs Vazão mantendo a concentração ácida de 7,5 mol/L fixo .....	74
<b>Figura 23:</b> Condição de 4,5 mol L <sup>-1</sup> ; 0,5 % e vazão 50 mL min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1468 e 1461, respectivamente .....	76
<b>Figura 24:</b> Concentração ácida vs vazão mantendo a concentração 0,5% de NaBH <sub>4</sub> constante .....	76
<b>Figura 25:</b> Concentração ácida vs Vazão mantendo a concentração 1,0 % de NaBH <sub>4</sub> constante .....	77
<b>Figura 26:</b> Concentração ácida vs vazão mantendo a concentração de 1,5% de NaBH <sub>4</sub> constante .....	77
<b>Figura 27:</b> Condição de 4,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,0% e vazão 30 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1.298 e 1.306 respectivamente; .....	78
<b>Figura 28:</b> Concentração vs Concentração ácida mantendo uma vazão 30 mL min <sup>-1</sup> fixo.....	78
<b>Figura 29:</b> Concentração vs Concentração ácida mantendo uma vazão de 40 mL min <sup>-1</sup> fixo	79
<b>Figura 30:</b> Concentração vs Concentração ácida mantendo uma vazão de 50 mL min <sup>-1</sup> fixo	79
<b>Figura 31:</b> Curva de calibração para o tempo de 10 segundos.....	80
<b>Figura 32:</b> Curva de calibração para o tempo de 15 segundos.....	81

<b>Figura 33:</b> Curva de calibração para o tempo de 20 segundos .....	81
<b>Figura 34:</b> Curva de calibração para o tempo de 25 segundos .....	82
<b>Figura 35:</b> Curva de calibração para o tempo de 30 segundos .....	82
<b>Figura 36:</b> Aplicação direta em amostra estuarina .....	86
<b>Figura 37:</b> Perfil para adição e recuperação .....	87
<b>Figura 38:</b> Concentração de antimônio em diferentes pontos de coletas .....	88
<b>Figura 39:</b> Condição de $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 0,5% e vazão $30 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,3115 e 0,1471 respectivamente; .....	98
<b>Figura 40:</b> Condição de $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 0,5% e vazão $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,163 e 0,2484 respectivamente .....	98
<b>Figura 41:</b> Condição de $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 0,5% e vazão $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,2604.; .....	98
<b>Figura 42:</b> Condição de $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão $30 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1,124 e 0,8329 respectivamente; .....	99
<b>Figura 43:</b> Condição de $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,8873 e 0,5887 respectivamente; .....	99
<b>Figura 44:</b> Condição de $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,7642 e 0,6164 respectivamente; .....	99
<b>Figura 45:</b> Condição de $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,0% e vazão $30 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.024 e 1.305 respectivamente; .....	100
<b>Figura 46:</b> Condição de $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,0% e vazão $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.338 e 1.392 respectivamente; .....	100
<b>Figura 47:</b> Condição de $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,0% e vazão $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.188 e 1.128 respectivamente; .....	100

<b>Figura 48:</b> Condição de 4,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,0% e vazão 30 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1.298 e 1.306 respectivamente; .....	101
<b>Figura 49:</b> Condição de 4,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,0% e vazão 40 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1.171; .....	101
<b>Figura 50:</b> Condição de 4,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,0% e vazão 50 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1.468 e 1.461 respectivamente; .....	101
<b>Figura 51:</b> Condição de 4,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,5% e vazão 30 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1.004 e 1.069 respectivamente; .....	102
<b>Figura 52:</b> Condição de 4,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,5% e vazão 40 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1.359 e 1.225 respectivamente; .....	102
<b>Figura 53:</b> Condição de 4,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,5% e vazão 50 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1.319 e 0,9499 respectivamente; .....	102
<b>Figura 54:</b> Condição de 4,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 0,5% e vazão 30 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 0,6268 e 0,7523 respectivamente; .....	103
<b>Figura 55:</b> Condição de 4,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 0,5% e vazão 40 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1.407 e 1.408 respectivamente; .....	103
<b>Figura 56:</b> Condição de 4,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 0,5% e vazão 50 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1.629; .....	103
<b>Figura 57:</b> Condição de 7,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,0% e vazão 30 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 1.258 e 0,7178 respectivamente; .....	104
<b>Figura 58:</b> Condição de 7,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,0% e vazão 40 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 0,6210 e 0,9185 respectivamente; .....	104
<b>Figura 59:</b> Condição de 7,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,0% e vazão 50 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 0,9212 e 0,6174 respectivamente; .....	104
<b>Figura 60:</b> Condição de 7,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,5% e vazão 30 mL.min <sup>-1</sup> , com absorvâncias de 0,7100 e 0,4162 respectivamente; .....	105

<b>Figura 61:</b> Condição de 7,5 mol.L-1; 1,5% e vazão 40 mL.min-1, com absorvâncias de 0,5667 e 0,5624 respectivamente; .....	105
<b>Figura 62:</b> Condição de 7,5 mol.L-1; 1,5% e vazão 50 mL.min-1, com absorvâncias de 0,4499 .....	105
<b>Figura 63:</b> Condição de 7,5 mol.L-1; 0,5% e vazão 30 mL.min-1, com absorvâncias de 1,474 .....	106
<b>Figura 64:</b> Condição de 7,5 mol.L-1; 0,5% e vazão 40 mL.min-1, com absorvâncias de 0,2782 .....	106
<b>Figura 65:</b> Condição de 7,5 mol.L-1; 0,5% e vazão 40 mL.min-1, com absorvâncias de 0,2284; .....	106

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Condições de otimização na geração de hidretos de Sb ( $\text{NaBH}_4$ ).....	26
<b>Tabela 2:</b> Condições de otimização na geração de hidretos (PVG) .....	31
<b>Tabela 3:</b> Vantagens e desvantagens na geração de vapor químico.....	32
<b>Tabela 4:</b> Hifenção do método analítico de geração de hidretos com as de detecção .....	34
<b>Tabela 5:</b> Características físicas observadas na reação com o precursor metálico sólido.....	44
<b>Tabela 6:</b> Variação da temperatura em função da massa e concentração.....	45
<b>Tabela 8:</b> Especificações do Fluorescência Atômica.....	50
<b>Tabela 11:</b> Condições experimentais para o planejamento univariado .....	56
<b>Tabela 7:</b> Matriz do planejamento fatorial $2^3$ com quadruplicata da parte central com absorvâncias com respostas analíticas .....	65
<b>Tabela 9:</b> Tabela da concentração de antimônio em $\text{mg L}^{-1}$ .....	68
<b>Tabela 10:</b> Valores de absorvâncias obtidos após a reação .....	70
<b>Tabela 12:</b> Resultado da determinação de Sb total em materiais de referências .....	83
<b>Tabela 13:</b> Dados calculados para a validação com Folha de Maçã 1515.....	84
<b>Tabela 14:</b> Dados calculados para validação do Tecido de Ostra 1566b. ....	85

## LISTA DESIGLAS E ABREVIATURAS

**AES:** Espectrometria de Emissão Atômica (do Inglês: Atomic Emission Spectrometry)

**CF-HG AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com geração de hidreto com fluxo contínuo (do Inglês: continuous flow in hydride generation coupled atomic absorption spectrometry)

**CVG:** Geração de vapor químico (do inglês: Chemical Vapor Generation)

**CRM:** Material de Referência Certificado (do Inglês: Certified Reference Material)

**CV AAS:** Espectrometria de absorção atômica com vapor frio

**CV-AFS:** Espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (do Inglês: Atomic Fluorescence Spectrometry)

**CVG NDAFS:** Espectrometria de fluorescência atômica não-dispersiva com geração química de vapor (do Inglês: Chemical vapor generation coupled with non-dispersive atomic fluorescence spectrometry)

**ETAAS:** Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do Inglês: Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry)

**AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do Inglês: Flame Atomic Absorption Spectrometry)

**GFAAS:** Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do Inglês: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)

**HG** Geração de Hidretos (do Inglês: Hydride Generation)

**HG AAS:** Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (do Inglês: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry)

**HG AFS trapping:** Espectrometria de fluorescência atômica acoplada a geração de hidretos por aprisionamento (do Inglês: Atomic fluorescence spectrometry coupled

hydride generation)

**HG AFS:** Espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (do Inglês: Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry)

**HG-APGD-OES:** Espectrometria de emissão óptica acoplada de descarga de pressão atmosférica e geração de hidreto (do Inglês: atmospheric pressure glow discharge coupled optical emission spectrometry hydride generation)

**HG ETAAS:** Sistemas de espectrometria de absorção atômica eletrotérmica acoplado ao sistema de geração de hidretos (do Inglês: hydride generation-electrothermal atomic absorption spectrometry)

**HG IAT AAS:** acoplamento de geração de hidretos com sistema de aprisionamento de átomos em espectrometria de absorção atômica com chama (do Inglês: hydride generation, integrated Atom trap coupled Flame Atomic Absorption Spectrometry)

**HG LIBS:** Degradação induzida por laser com geração de hidreto (do Inglês: Degradation induced by laser with hydride generation)

**HR CS AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua com Chama (do Inglês: High Resolution Atomic Absorption Spectrometry with Continuous Flame Source)

**ICP OES:** Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do Inglês: Inductively Coupled Plasma Optica Emission Spectrometry.)

**ICP-MS:** Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do Inglês: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

**IUPAC:** União internacional de química pura e aplicada (do Inglês: International Union of Pure and Applied Chemistry)

**LD:** Limite de Detecção (do Inglês: limit of detection)

**LQ:** Limite de Quantificação (do Inglês: Limit of Quantification)

**MC-ICPMS:** Multi-coletor indutivamente acoplado ao espectrômetro de massas (do

Inglês: multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry )

**NIST-** Instituto Nacional de padrões e tecnologia (do inglês: National Institute Standards and Technology)

**Photo-CVG–AFS:** Geração fotoquímica de vapor acoplado ao espectrômetro de fluorescência atômica.(do Inglês: Photochemical vapor generation coupled to the atomic fluorescence spectrometry)

**PVG:** Geração fotoquímica de Vapor (do Inglês: photochemical vapor generation)

**PVG-GF-AAS:**(do Inglês: Photochemical vapor generation coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometry)

**PVG-ICP-MS:** Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do Inglês: Inductively coupled plasma mass spectrometry)

**PVG-** Geração de vapor fotoquímico (do Inglês: Photochemical Vapor Generation)

**THB-** Tetrahidroborato (do inglês: Tetrahydroborate)

**USEPA:** Agência Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do Inglês: United States Environmental Protection Agency)

**WHO:** Organização mundial da saúde (do inglês: World Health Organization)

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	OBJETIVOS.....	22
2.1	Objetivo Geral.....	22
2.2	Objetivos Específicos .....	22
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	23
3.1	Formas de geração de vapor químico de antimônio: .....	23
3.1.1	Íon Borohidreto .....	23
3.1.2	Precursor metálico sólido .....	26
3.1.3	Geração Fotoquímica.....	27
3.2	Geração de hidreto .....	31
3.3	Acoplamento com técnicas analíticas .....	33
3.4	Interferências não espectrais na geração de hidreto.....	39
4	EXPERIMENTAL .....	41
4.1	Tentativas com diferentes métodos analíticos de geração de vapor químico .....	41
4.1.1	Precursor metálico sólido .....	41
4.1.1.1	Estudo da temperatura da reação química.....	41
4.1.2	Desenvolvimento do procedimento na técnica AFS .....	49
4.1.3	Desenvolvimento do procedimento com a técnica espectrofotômetro.....	52
4.1.3.1	Planejamento univariado para o precursor metálico sólido .....	54
4.2	DESENVOLVIMENTO DO PROCEDIMENTO NO MÉTODO ANALÍTICO HG-AAS UTILIZANDO BOROHIDRETO DE SÓDIO .....	54

4.2.1	Instrumentação.....	54
4.2.2	Reagentes e Solução .....	55
4.2.3	Limpeza do material .....	55
4.2.4	Experimental.....	55
4.2.4.1	Planejamento univariado .....	55
4.2.4.2	Amostragem da água de estuário .....	60
4.2.4.3	Curva de calibração .....	61
4.2.4.4	Preparação das amostras CRMs .....	62
4.2.4.5	Aplicação da análise de águas estuarinas .....	63
4.2.4.6	Teste de adição e recuperação .....	63
5	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	63
5.1	Resultado para diferentes métodos .....	63
5.1.1	Precursor metálico sólido .....	63
5.1.2	Permanganato de potássio .....	68
5.2	Procedimento analítico para o borohidreto de sódio .....	72
5.2.1	Planejamento Univariado .....	72
5.2.2	Estudo da Curva de calibração em função do tempo de reação .....	80
5.2.3	Parâmetros Analíticos.....	82
5.2.4	Validação do método .....	83
5.2.5	Aplicação do método .....	85
5.2.6	Teste de Adição e recuperação .....	86

5.2.7	Aplicação e investigação de antimônio em diferentes pontos de coleta.....	87
6	CONCLUSÕES .....	90
7	REFERÊNCIAS .....	91
	ANEXO - Gráficos do planejamento univariado para o FAAS .....	98

## 1 INTRODUÇÃO

A geração de hidretos (HG) é um processo de derivatização química baseado na formação de hidretos voláteis de alguns dos elementos da tabela periódica, sendo viabilizada por borohidreto de sódio de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), precursor metálico e ácidos orgânicos com baixo peso molecular em meio acidificado. A HG é hifenada com um sistema de detecção dos diferentes métodos analíticos de determinação, fornecendo um aumento da sensibilidade, devido a melhor eficiência de transporte e minimização de interferência espectral, permitindo assim, a quantificação de As, Se, Bi, Ge, Sb, Sn, Pb e Te em amostras líquidas (YESILLER et al., 2013). Em contrapartida: apresenta variáveis críticas para a geração de vapor químico como: o pH, para alguns elementos e a cinética de geração de vapor químico pode ser afetada por fatores físicos associados à solução (densidade, viscosidade e volume (TAKASE, et al (2002).

Considerando a água uma das mais possíveis fontes de contaminação da espécie química antimônio em humanos e que o elemento químico antimônio (Sb) é tóxico e cumulativo, às organizações internacionais como a Organização Mundial da Saúde (WHO), União Européia (E.U), United States Environmental Protection Agency (U.S EPA), recomendam uma concentração limite de  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$  para Sb em água doce proveniente de rios e seus afluentes como medida de proteger a saúde humana, pela Resolução CONAMA Nº 357/2005 (FERREIRA et al., 2014; MACEDO et al.,2010). Algumas das formas convencionais dos métodos analíticos de determinação de Sb com nebulização não possuem características analíticas adequadas para a quantificação de acordo com Agências de regulamentação supracitadas, necessitando de adaptação do módulo de geração de vapor químico para tal finalidade.

Portanto a determinação de Sb por métodos analíticos que possuem o sistema de nebulização como forma de introdução de amostra com matriz de água do mar ou de estuário continua a ser um desafio devido ao seu alto teor de sal (3,5%) que ocasiona interferência ou danos ao equipamento e a baixa eficiência de transporte por parte da nebulização de acordo com TAKASE, et al (2002). Como tal, geração química de vapor é muitas vezes utilizada para aumentar ainda mais a sensibilidade, aumentando a eficiência do transporte de analitos, eliminando interferências não-espectrais inerentes à matriz na especiação química (VIEIRA, et al 2004).

Contudo, a especiação química é um fator determinante para a geração de vapor químico, porque termodinamicamente a espécie química que forma a espécie volátil é a Sb (III), (GAO et al., 2015).

Os diferentes procedimentos analíticos para geração de vapor químico são: fotoquímica, o borohidreto e precursor metálicos diferenciam-se com relação aos seus princípios e fundamentos: a fotoquímica que utiliza os radicais livres gerados por reações foto-redox na presença de compostos orgânicos de baixo peso molecular como agentes de redução (GAO et al., 2015). E tanto o borohidreto quanto o precursor metálico sólido geram gás hidrogênio em meio acidificado diferenciando-os quanto ao hidrogênio gerado, radicalar e molecular respectivamente, bem como o mecanismo de formação do hidreto. Entretanto, cada espécie formadora de hidreto apresenta particularidades para a reação com o  $\text{NaBH}_4$  em meio ácido, podendo depender do seu estado de oxidação, pH da solução, ambiente redutor ou oxidante, entre outros. Portanto a concentração de  $\text{NaBH}_4$  quanto a concentração do ácido, são variáveis a serem otimizadas no processo de geração de hidretos.

A configuração do módulo de geração de vapor químico utilizado, são comumente empregado em sistema em batelada, fluxo contínuo e injeção em fluxo. Tais sistemas de geração de hidretos são utilizados para a formação de espécies voláteis e, para cada sistema, é necessário uma otimização considerando os fatores envolvidos (MARCEDO apud DEDINA, J. 1995).

Portanto a partir dos resultados obtidos com a otimização das variáveis do sistema em batelada proposto, destacando a utilização de um fluxímetro para o controle da vazão do gás de arraste, à sua aplicação em amostras estuarinas na Baía do Pontal em Ilhéus, em detrimento dos argumentos apresentados, o método é promissor para determinação de Sb espécie química geradora de vapor químico.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Estudo das condições experimentais para geração de vapor químico usando precursores baseado em borohidreto de sódio para determinação de Sb em amostras de interesse ambiental por F AAS

### 2.2 Objetivos Específicos

Estabelecer as principais características dos diferentes procedimentos analíticos já estabelecidos na literatura para geração de hidreto usando  $\text{NaBH}_4$ ;

Discutir os diferentes procedimentos analíticos para a geração de vapor químico de antimônio para fins de hifenação com técnicas espectroanalíticas

Desenvolver um procedimento por geração de vapor químico, utilizando um fluxômetro externo para controle da vazão do gás;

Estabelecer as características analíticas para a determinação de Sb em amostras ambientais

Aplicar em amostras de interesse ambientais na região do pontal em Ilhéus, Bahia.

•

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

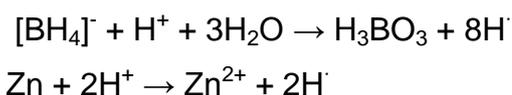
#### 3.1 Formas de geração de vapor químico de antimônio:

##### 3.1.1 Íon Borohidreto

Em 1972 foi proposta uma nova abordagem para geração de hidretos utilizando soluções redutoras de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) (que precisam ser estabilizadas em meio alcalino) para geração de hidretos de arsênio e antimônio (BRAMAN et al., 1972). Com o emprego do  $\text{NaBH}_4$ , o número de elementos determináveis por geração de hidretos aumentou, passando a incluir elementos como bismuto, germânio, chumbo, estanho e telúrio (D'ULIVO, et al., 2011).

O sistema que utiliza o  $\text{NaBH}_4$  em meio alcalino como agente redutor para formação dos hidretos voláteis se mostra o mais eficiente com maior repetitividade nas medidas, na cinética de reação e propriedades termodinâmicas mais definidas do que outros sistemas, além de possibilidade automação (DEDINA, et al., 1995). No entanto, a concentração do  $\text{NaBH}_4$  ao longo do tempo se degrada, por isso deve ser preparado e estabilizado em meio alcalino, mas a concentração da base deve ser adequada para não causar supressão no sinal analítico, porque existem outras reações químicas secundárias.

A maioria dos trabalhos publicados sobre a geração de vapor químico reportam o desenvolvimento do método analítico e aplicações, enquanto aspectos fundamentais relacionados com os mecanismos não receberam relativamente a mesma atenção. Um mecanismo de reação, de decomposição do borohidreto em meio ácido e geração de vapor químico do antimônio foi proposta por Robbins e Caruso, que postularam um esquema reacional simples para ambos os sistemas de  $\text{NaBH}_4$  em ácido e Zn-ácido (D'ULIVO, et al., 2004).



Os resultados da reação dos hidrogênios atômicos com os íons dos elementos,  $\text{E}^{m+}$ , formam os hidretos voláteis.

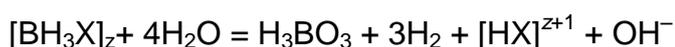


O mecanismo mais recente, descrito por D'ULIVO et al. (2004), a geração de vapor químico é realizada sob condições de reação químicas específicas. No qual, em solução aquosa, os complexos tetrahidroborato e borano se decompõem em di-hidrogênio e ácido bórico como principais produtos finais. Esta é uma reação de hidrólise que consiste formalmente em dois processos: (I) um grupo hidroxila substitui o hidreto na esfera de coordenação de boro, gerando ácido bórico e (ii) uma reação de desproporcionalidade entre hidreto e produção do di-hidrogênio.

A hidrólise é catalisada por ácido e ocorre de acordo com a reação geral conforme equação abaixo:



Ou em solução aquosa, em que o ácido é  $\text{H}_2\text{O}$  em si



Em que,  $\text{X} = \text{H}^-, \text{CN}^-, \text{OH}^-, \text{RS}^-, \text{NR}_3$  (4)

O pH durante a hidrólise será controlado pelo equilíbrio entre as espécies ácidas e básicas que estão presentes durante a evolução das reações acima. Em um dos casos mais simples, a hidrólise do tetrahidroborato em água, torna-se e a formação de tampão de borato ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  e  $\text{OH}^-$ ) controlado pelo pH final de reação, que é em torno de 9,2.

Geralmente, a concentração do íon borohidreto depende da espécie analítica a ser determinada e do sistema proposto para geração de hidretos. Os trabalhos na literatura recomendam o uso da solução de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) na faixa de 0,5 – 10 % (m/v), em solução aquosa estabilizada por 0,1 – 2,0 % (m/v) de KOH ou NaOH (DEDINA et al., 1995).

A concentração de  $\text{NaBH}_4$ , não pode ser usado com displicência, porque produz uma quantidade excessiva de  $\text{H}_2$  o que pode afetar o desempenho de alguns dos sistemas de detecção (STURGEON e MESTER, 2002). Por outro lado, a concentração de NaOH à solução de  $\text{NaBH}_4$  deve ser controlada, uma vez que pode afetar os sinais analíticos dos elementos, de tal forma, que poderá afetar a cinética de decomposição do borohidreto de sódio. (FENG et al., 1998b). Na literatura mos-

tra que a concentração de  $\text{NaBH}_4$  na solução tem variado de 0,25% (m/v) (SMI-CHOWSKI e MARRERO, 1998) a 10% (m/v) (TEMPRANO et al., 1993) para sistemas em batelada entre 0,1-1,0% (m/v) para sistemas em fluxo e a de  $\text{NaOH}$  de 0,1 a 2,0% (m/v) (STURGEON e MESTER, 2002). Dependendo do número de elementos que formam hidretos tipo de matriz da amostra, fonte de excitação e separador gás-líquido. No entanto, 1% (m/v) tem sido a concentração de  $\text{NaBH}_4$  mais empregada (FENG et al., 1998b; PRETORIUS et al., 1992).

Muitos estudos foram feitos relacionados à otimização da concentração de  $\text{NaBH}_4$  para a geração de hidretos (RIBEIRO et al., 2004; PINILLOS et al.; 1995, TAO e STURGEON, 1999; CADORE e BACCAN, 1997) e todos concordam que altas concentrações do agente redutor, apesar de aumentar o sinal do analito, torna a reação turbulenta, devido à grande produção de  $\text{H}_2$ , resultando em uma pobre repetitividade da análise e altos valores de branco analítico.

Sabe-se que para alguns elementos geradores de hidretos como: arsênio, selênio e antimônio existem em solução aquosa em dois estados de oxidação, mas infelizmente a redução com  $\text{NaBH}_4$  não é eficiente para esses metais em seus estados mais altos de oxidação, pois têm propriedades termodinâmicas e cinéticas que reduzem a capacidade de gerar hidretos. Por esse motivo, uma variedade de procedimentos para a digestão de amostras são descritas na literatura como sendo satisfatórios, pois todos conduzem, devido ao ambiente oxidante, os analitos a seus estados de oxidação mais alto (OLIVEIRA et al., 1983).

A conversão dos estados de oxidação desses analitos para um estado de oxidação ideal é requerida antes da reação com o  $\text{NaBH}_4$  para a formação do hidreto desejado. Para isso, os redutores com potencial redox menor do que os pares  $\text{As(V)/As(III)}$  e  $\text{Sb(V)/Sb(III)}$ , como por exemplo, iodeto ou uma combinação iodeto/ácido ascórbico, L- cisteína ou tiuréia, podem ser usados como agentes redutores para o antimônio (DEDINA e TSALEV, 1995).

Mesmo com a redução dos elementos ao estado de oxidação ideal, a presença de alguns metais de transição podem dificultar na análise de especificação química de antimônio como por exemplo o  $\text{Pb}$  que pode absorver radiação no mesmo comprimento de onda do  $\text{Sb}$  (217nm). Hou e Narasaki observaram que, mesmo em baixas proporções dos íons de metais: cobre (II), níquel (II), ferro (III), (II), cádmio, cromo (VI), cromo (III) e molibdênio (VI) afeta o hidreto na geração de antimônio (FERREIRA, et al., 2010).

Algumas condições mais frequentes encontradas em periódicos são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Condições de otimização na geração de hidretos de Sb ( $\text{NaBH}_4$ ).

<b>CONDIÇÕES DE OTIMIZAÇÃO NA GERAÇÃO DE HIDRETOS DE Sb(<math>\text{NaBH}_4</math>)</b>	
Fluxo do gás de arraste ( $\text{mL min}^{-1}$ )	2,5 - 500
Concentração ácida da amostra ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	0.01- 8
Condições redutoras e oxidantes	Tiouréia (0,02-0,10); L-cisteína (10%); KI (0,3% - 2,0%); KBr e como auxiliar (borohidreto (1,0%) e ácido ascórbico)
Concentração de $\text{NaBH}_4$ (% (m/v))	0,25% (m/v) - 10% (m/v); NaOH de 0,1 a 2,0% (m/v)
Técnicas de determinação	HG-APGD-OES; HG-LIBS; CVG-NDAFS; HG-AFS; CF-HGAAS; HG-ICP-OES; CS-AAS; HG-ETAAS; HG-AFS; HG-IAT-FAAS; HG-AFS trapping

A partir da da tabela acima, pode-se tomar como base as diferentes escalas mencionadas das concentrações ácidas, vazão do gás de arraste e condições redutoras para se estabelecer os limites máximos e mínimos das condições de trabalho.

### 3.1.2 Precursor metálico sólido

O trabalho de Holak (1969) evidenciou a grande vantagem decorrente da introdução de hidretos gasosos na determinação de arsênio por espectrometria atômica (D'ULIVO et al., 2004), (CAVALCANTE, 2014).

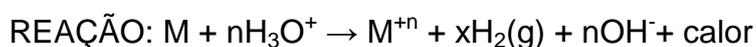
Embora Holak (1969) seja reconhecido como o criador da técnica de geração de vapor químico por espectrometria de absorção atômica, consistindo em concentrar a arsina criogenicamente antes de liberá-la para determinação por AAS, ele

chama a atenção para um trabalho mais adiantado por Brandenberger e Bader (1967), em que o mercúrio foi determinado como vapor frio por espectrometria de absorção atômica. No entanto, a reação de um metal em meio ácido para a identificação do arsênio já eram conhecidas e, várias melhorias para o teste, proposto por James Marsh (1794- 1846), sendo, a arsina gerada num recipiente usando zinco e ácido clorídrico como o agente redutor, concentrando o arsênio, após a decomposição, em vidro ou porcelana. Tal método foi simplificado por Gutzeit (1879), que envolve a passagem da arsina gerado através de um papel de filtro impregnado com sais de mercúrio. (BRINDLE et al., 2007).

No trabalho de Holak, se observa que a vantagem da geração de vapor químico é o fornecimento de uma maior quantidade de analito para a chama na unidade de tempo, devido a condensação da arsina volátil, a vantagem inerente de melhoria da transferência de massa na geração de vapor químico estava à vista (BRINDLE, et al., 2007).

No entanto, os procedimentos analíticos com precursor metálico obtiveram importantes limitações: sinais de soluções dos brancos analíticos elevados, associado aos reagentes metálicos não possuem alta pureza, isso talvez seja um dos motivos em que a utilização do precursor metálico sólido na geração de vapor químico tenha sido pouco utilizadas em trabalhos. Porém atualmente, já se encontram no mercado metais com elevada pureza, cerca de 99,999%, tornando-se assim possível corrigir problemas relacionados as soluções do branco analítico.

Portanto, uma proposta de equação química para a geração de hidreto do antimônio através da utilização com precursor metálico sólido:



### 3.1.3 Geração Fotoquímica

A geração de vapor fotoquímica (PVG) utiliza os radicais livres gerados por reações foto-redox na presença de compostos orgânicos de baixa massa molecular como agentes de redução (GAO, et al., 2016). O uso de irradiação ultravioleta por si só ou em combinação com outros oxidantes químicos têm sido propostos para fotodecomposição em linha de numerosas espécies de vários elementos que contribuem

para as melhorias das sensibilidades analíticas. Usando um reator de oxidação fotoquímica de alta eficiência como uma fonte de luz ultravioleta de vácuo a 185 nm fornece irradiação eficiente. A eficácia extremamente elevada surge do poderoso radical hidroxila (com um potencial redox de 2,8 V), produzido a partir de moléculas de água, sob a influência da radiação em 185 nm irradiação ultravioleta. Por outro lado, a foto-redução, recebeu recentemente uma atenção crescente como uma técnica de introdução de amostra alternativa para medições de oligo-elementos.

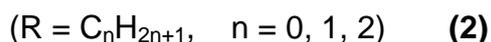
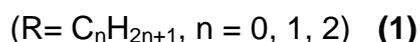
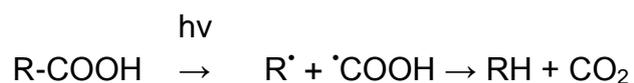
A determinação da concentração total de Sb ainda pode ocorrer uma vez que as águas naturais podem conter formas orgânicas de Sb que dispensam a etapa de pré-redução típica de geração de vapor químico. Além disso, o uso de  $\text{KBH}_4/\text{NaBH}_4$  e a elevada concentração de HCl necessário para geração de vapor químico eficiente na determinação de Sb(V) não é favorável; nem quimicamente mais verde, sendo necessárias novas técnicas de preparação de amostras simples e mais rentável. Então os tratamentos de amostra baseados em Foto-oxidação estão bem estabelecidos e se tornaram abordagens importantes para os elementos de traço e análise de especiação química. Além disso, o risco de contaminação da amostra é inferior, e limites de detecção melhoradas podem ser alcançadas devido à níveis inferiores do branco (GAO, et al., 2016).

A PVG não só mantém as principais vantagens da geração de vapor químico convencional, mas também proporciona reações mais simples e mais quimicamente verde com a utilização de baixas concentrações de ácido fórmico (5% v/v), ácido acético (15% v/v) e ácido propiônico, segundo GAO et al. (2015). Mais ainda, a instabilidade de plasma resultante de introdução de grandes quantidades de hidrogênio gerado durante geração de vapor químico produzido pelo borohidreto é evitado com PVG. Há várias vantagens associadas com foto-CVG, dentre elas uma maior tolerância em relação às altas concentrações de metais de transição, tais como níquel e cobalto. Quase todos elementos formadores de hidreto convencional (As, Sb, Bi, Se, Te, Hg, Cd, Sn e Pb), vários metais de transição (Ni, Co, Cu e Fe) metais nobres (Ag, Au, Rh, Pd e Pt), bem como não-metais (I e S) são passíveis de algum grau de geração de vapor químico após irradiação ultravioleta de sua solução aquosa à qual um ácido orgânico de baixa massa molecular é adicionado. Para abranger geração de não apenas elementos convencionais formadores de hidreto e de mercúrio, mas

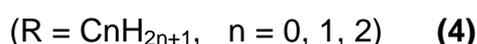
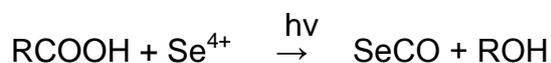
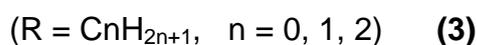
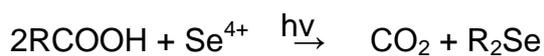
também um certo número de metais de transição (por exemplo, Fe, Co e Ni), bem como não-metals (por exemplo, I e Br) (ZHENG et al., 2010).

Muitas pesquisas têm sido dedicadas à discussão de possíveis mecanismos de foto-CVG, mas o assunto permanece em grande parte sem elucidação, devido à natureza complexa das foto-reações (HE et al., 2007).

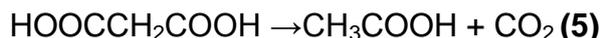
Segundo GUO et al. (2003), um conjunto proposto de reações, que podem servir para levar uma conclusão do seu mecanismo sendo tomada como exemplo o Se e este na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou NO<sup>3-</sup>, estão descritas a seguir. O uso de ácidos orgânicos alifáticos, podem seguir um ou dois caminhos diferentes durante a sua decomposição anaeróbica fotolítica, que geralmente produz hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub>, e pequenas quantidades de CO e H<sub>2</sub>.



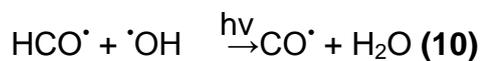
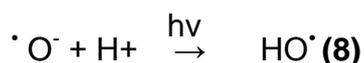
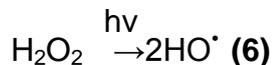
A reação 1 ocorre mais frequentemente do que a reação 2. No caso de ácido fórmico, a reação 1 ocorre 6 vezes mais do que a reação 2. Os radicais de hidrogênio e carboxilo resultantes podem, teoricamente, reduzir selenito (Se<sup>4+</sup>) ao selênio amorfo (Se<sup>0</sup>) e ainda mais provável a existência de tais espécies de selênio reduziram como H<sub>2</sub>Se e vários adutos alquilados de Se.



Com o aumento do comprimento da cadeia de carbono, é provável que a reação 2 torna-se menos favorável, e com n igual a 1 ou 2 (ácido fórmico e ácidos acético), selênio carbonilo é o único produto detectável no sistema fotoquímico de ácido fórmico. No caso do ácido malônico, o ácido acético é formado por decomposição fotolítica (reação 5). Esta sequência explica a formação de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se; o mesmo produto final surge quando o ácido acético é usado inicialmente.



Com a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou NO<sup>3-</sup> está presente no sistema ácido fórmico, as reações 9 e 10 pode ocorrer, em que os radicais carbonilo adicionais, CO<sup>•</sup>, são produzidos como um resultado da formação de radicais adicionais de HO<sup>•</sup> que derivam de reações 6-8. Estes radicais HO<sup>•</sup> consomem o radical hidrogênio, H<sup>•</sup>, que é produzido através de reações 1 e 3, e que é responsável pela formação de H<sub>2</sub>Se. Por conseguinte, a adição de anions nitrato ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não só produz um aumento de 3 vezes no rendimento de SeCO, mas inibe completamente a formação de SeH<sub>2</sub>. As reações correspondentes são apresentados a seguir:



A baixa eficiência de formação pode surgir se a reação está muito ácida como redissolução do metal de transição que pode imediatamente ocorrer, ou se a solução é muito básica, um hidróxido de metal podem formar o monóxido de carbono radicalar e água. Não há sinais de elementos de formação de hidreto foram detectados quando o pH da solução foi maior do que 5. O monóxido de carbono (CO), reage com elemento (E) metálico para formar gasoso E (CO)<sub>x</sub>, pode-se especular que o mecanismo para PVG de espécies de metais de transição inicial pode envolver uma concomitante redução do íon do analito para libertar átomos em solução juntamente com a geração de e ataque por radicais orgânicos (ZHENG et al., 2010).

Na Tabela 2, estão descritas condições de otimização na geração de hidretos utilizando a fotoquímica.

**Tabela 2:** Condições de otimização na geração de hidretos (PVG)

<b>CONDIÇÕES DE OTIMIZAÇÃO NA GERAÇÃO DE HIDRETOS de Sb (PVG)</b>	
Fluxo do gás de arraste	1.0 mL min <sup>-1</sup> - 300 mL min <sup>-1</sup>
Fluxo da amostra para o fotoreator	0.5 mL min <sup>-1</sup> ; 0.7 mL min <sup>-1</sup>
Concentração da amostra	ácido fórmico (5%- 50% v/v); acético (15% v/v); ácido propiônico ( %)
Condições redutoras	Uma mistura de 5% (v / v) fórmico e 15% ácido acético (v/v); Uma mistura de 20% (v/v) fórmico e 20% ácido acético (v / v);
Interferência na célula de reação	O potencial de redução de radicais produzidos no processo não é suficiente para reduzir rmetais de transição e gerar colóides.
Técnicas de determinação	GH-AFS; Photo-CVG–AFS; MC-ICPMS; PVG-ICPMS; PVG-GF-AAS

Assim como, para a Tabela 1 das condições do borohidreto de sódio, à Tabela 2 tem o mesmo objetivo, estabelecer uma escala de trabalho para as técnicas mencionadas para a geração de vapor fotoquímica.

### 3.2 Geração de hidreto

A geração de hidretos compreende um processo de derivatização química no qual são produzidos hidretos voláteis, a partir do tratamento da amostra com um agente redutor, que pode ser um metal ou um reagente específico que na maioria das vezes é o borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>), em meio acidificado. Embora melhorassem o sinal analítico, o uso desses sistemas foi associado com algumas limitações como: elevado tempo requerido para formação do hidreto, sistema de coleta susceptível à

interferência e perda, bem como a sensibilidade limitada devido ao amplo fator de diluição do hidreto durante a etapa de introdução na chama de difusão. (CAVALCANTE, 2014). Outras vantagens e desvantagens da geração de hidretos são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3:** Vantagens e desvantagens na geração de vapor químico

<b>GERAÇÃO DE VAPOR QUÍMICO</b>	
<b>VANTAGENS</b>	<b>DESVANTAGENS</b>
Analito é separado da matriz	A suscetibilidade a interferências por concomitantes existentes na solução de leitura, que possam impedir a reação de geração de vapor químico, ou sua purga eficiente da solução
Maior eficiência na transferência (aumento da sensibilidade)	A cinética de geração de vapor químico pode ser afetada por fatores físicos associados à solução (densidade, viscosidade, volume, etc), de tal modo que, em alguns casos, pode ser necessário um dispositivo de coleta antes da introdução das espécies voláteis na fonte ou no atomizador, para compensar essas influências;
Minimização de interferência espectral	O pH e as concentrações dos reagentes podem ser críticos para alguns elementos
Automação	Os estados de oxidação ou a forma do analito podem ser críticos
Especiação química	Altos custos com reagentes
Diferentes matrizes de trabalho	É necessário um estudo crítico para as condições de otimização (concentração do $\text{NH}_4\text{Br}_3$ e precursor sólido)

---

## GERAÇÃO DE VAPOR QUÍMICO

---

### VANTAGENS

### DESVANTAGENS

---

Pode ser acoplada a sistemas que exploram a especiação química

---

Portanto, a geração de vapor químico apresenta mais vantagens do que desvantagens no seu processo de geração, sendo que as desvantagens mencionadas podem ser facilmente controladas com um preparo de amostra realizada corretamente e ajustes no sistema.

### 3.3 Acoplamento com técnicas analíticas

A vantagem dos métodos analíticos baseado na técnica de geração de hidreto deve-se pelo fato do grande ganho relativo de sensibilidade comparado com as técnicas convencionais de introdução da amostras líquidas. No que diz respeito a performance analítica, e suscetibilidade da sua aplicação para análise de rotina. Assim, os usos destas técnicas resultam em um melhor desempenho para determinação de traço de antimônio em amostras com matrizes mais complexas, mas existem ainda poucos trabalhos em geração de hidretos em relação aos outros elementos formadores de hidretos, ou seja, em relação às diferentes formas do geração de vapor químico, como pode ser constatado na Tabela 4, e mostra também a hifenação entre a geração de hidreto e as técnicas de determinação, bem como aplicações em amostras ambientais complexas em virtude da sua matriz.

**Tabela 4:** Hifenação do método analítico de geração de hidretos com as de detecção

<b>Amostra</b>	<b>Modo de Detecção</b>	<b>LOD</b>	<b>LOQ</b>	<b>Precisão (%RSD)</b>	<b>Faixa Linear</b>	<b>Referências</b>
<b>Água mineral</b>	HG APGD–OES	1,2 µg. L <sup>-1</sup>	-	-	-	GREDA, et al. 2015
	HG LIBS	1mg. L <sup>-1</sup>	-	-	-	YESILLER e YALÇIN,2013
	CVG-NDAFS	0,047 ng- mL <sup>-1</sup>	-	-	0,60	LI et al. 2008
<b>Água potável</b>	HG AFS	5 - 20 ng L <sup>-1</sup>	-	-	-	EL-HADRI, 2000

Amostra	Modo de Detecção	LOD	LOQ	Precisão (%RSD)	Faixa Linear	Referências
Água para frangos	CF-HG AAS	0,16 µg. L <sup>-1</sup>	-	-	0,52–15 µg. L <sup>-1</sup>	BATISTA et al., 2013
Água do mar, subterrâneas, torneira e lago	HG ICP-OES	0,09 µg. L <sup>-1</sup>	0,26 µg. L <sup>-1</sup>	2,9–4,3	-	DADOS et al., 2014
Natural water	SPE FI HG–ETAAS	1x 10 <sup>-6</sup> µg. L <sup>-1</sup>	-	0,9	0,025–2,5 µg L <sup>-1</sup>	LOPEZ GUERRE-RO et al., 2014
Sedimentos	HR CS AAS	5,6 ng L <sup>-1</sup>	19,0 ng L <sup>-1</sup>	5,6	-	SILVA et al., 2014
Amostra	Modo de Detecção	LOD	LOQ	Precisão (%RSD)	Faixa Linear	Referências

Amostra	Modo de Detecção	LOD	LOQ	Precisão (%RSD)	Faixa Linear	Referências
Águas naturais	HG-ETAAS	6,0 ng L <sup>-1</sup>	20,0 ng L <sup>-1</sup>	<12,0%	-	MOREDA-PINHEIRO et al., 2001
Água da atmosfera	HG-AFS	0,04 µg. L <sup>-1</sup> 1	- - -	-	-	MOSCOSO-PEREZ et al., 2004
Leite	HG-AFS	1,6 ng L <sup>-1</sup>	- -	3,1	-	CAVA-MONTESINOS et al., 2004

Amostra	Modo de Detecção	LOD	LOQ	Precisão (%RSD)	Faixa Linear	Referências
Partículas atmosféricas	HG-ETAAS	0,045 ng m <sup>-3</sup>	0,150 ng m <sup>-3</sup>	9,1	-	MOREDA-PINHEIRO et al., 2007
Alho	HG-AFS	0,7 ng g <sup>-1</sup>	-	4% Sb (III) 5% Sb (V)	-	MATOS, 2009
Água	HG-IAT-FAAS	0,2 ngmL <sup>-1</sup>	-	8,0	-	MATUSIEWICZ e KRAWCZYK, 2007
Amostra	Modo de Detecção	LOD	LOQ	Precisão (%RSD)	Faixa Linear	Referências

<b>Amostra</b>	<b>Modo de Detecção</b>	<b>LOD</b>	<b>LOQ</b>	<b>Precisão (%RSD)</b>	<b>Faixa Linear</b>	<b>Referências</b>	
<b>Amostras de sedimentos certificados</b>	FI-HG-ICP-MS	23 ng g <sup>-1</sup>	-	-	5.0	1,0–50,0 µg. L <sup>-1</sup>	RIBEIRO et al., 2004
<b>Materiais de referencias certificados</b>	Photo-CVG– AFS	0,2 ngmL <sup>-1</sup>	-	-	4,0%	-	ZHENG et al., 2010
<b>Materiais de referencias certificados</b>	PVG-ICPMS	3pg g <sup>-1</sup>	-	-	3,5%	-	GAO et al., 2015 <sup>b</sup>
<b>Água natural</b>	UV-PVG MC- ICPMS	0,0006 ng g-1	-	-	4%	-	GAO et al., 2015 <sup>a</sup>

- os valores não foram informados; limite de detecção (LOD); limite quantificação (LOQ) e faixa linear

### 3.4 Interferências não espectrais na geração de hidreto

A geração de hidreto pode introduzir novos tipos de interferências, como a eficiência do processo de geração de hidreto, que depende de vários parâmetros experimentais. Em particular, a geração de hidreto depende fortemente do estado de oxidação dos elementos. O estado pentavalente do Sb tem uma sensibilidade mais baixa do que o estado trivalente de Sb. O estado hexavalente como por exemplo, Se e Te não são reduzidas completamente a hidretos a partir do borohidreto de sódio. A razão para este comportamento é a cinética da redução de borohidreto de sódio ser baixa, quando os elementos estão no seu maior estado de oxidação. Portanto, o rigoroso controle do estado de oxidação dos elementos é essencial para o uso da técnica de geração de hidretos (UGGERUD e LUND, 1995).

Para o controle do estado de oxidação, alguns agentes redutores merecem uma atenção especial como: a tiouréia, L-cisteína e o KI. A tiouréia tem sido utilizado como um agente de pré-redução para Sb e como um agente mascarante em combinação com hidreto de geração para a determinação de As, Sb, Bi e Se. Por conseguinte, a tiouréia em combinação com HCl parecia ser um promissor agente de pré-redução na determinação dos elementos formadores de hidreto por técnica de determinação simultânea já que minimiza interferências.

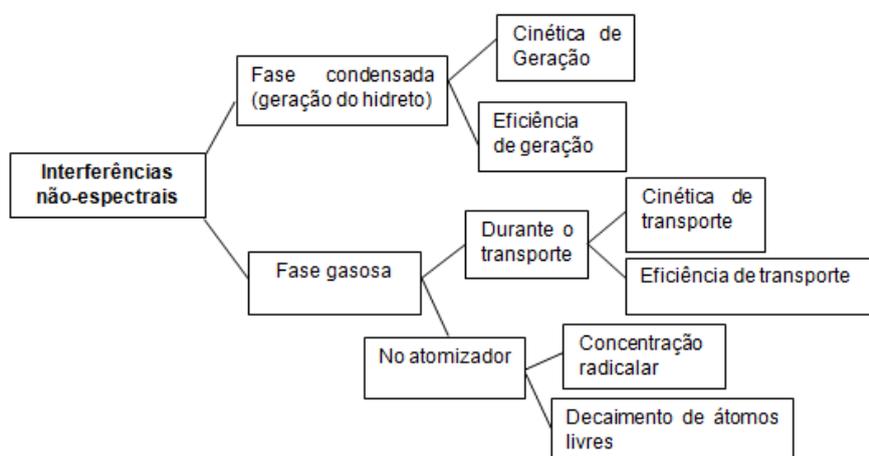
A tiouréia deve ser um agente útil também para eliminar ou minimizar tais interferências espectrais (UGGERUD e LUND, 1995), por minimizar a supressão de sinal pela presença dos elementos por elementos como Fe, Cu, Ni, Co, Ag, Au, Pt, Pd e W e para o  $Sb^{3+}$  em particular, os íons  $Fe^{3+}$  e  $Pb^{2+}$ . No entanto, alguma interferência não-espectral, ainda pode ocorrer em ambos os líquidos e as fases de transição de gás, devido à concomitante, os elementos de formação de hidreto mútuos e ácidos minerais (por exemplo,  $HNO_3$  e  $HF$  usado para a digestão da amostra).

O uso de L-cisteína destaca-se como agente quelante do grupo Tiol, que se mostrou eficientes com matrizes complexas, mesmo em meio bastante ácido, e que não necessitam do uso de soluções tampão; a desvantagem de reações paralelas

indesejáveis (MACEDO, S. M, 2010). Um outro redutor freqüentemente utilizado é o iodeto de potássio (KI), o qual tem sido usualmente empregado com ácido ascórbico (COELHO et al., 2002).

A HG-AAS, por implicar na separação do analito da matriz, pode ser considerada como um método de introdução de amostra que minimiza interferências. Entretanto, interferências podem ocorrer no processo de geração e liberação do hidreto da solução, no transporte deste até a cela de atomização e durante a etapa de atomização (DADOS et al., 2014). As interferências podem ser classificadas em: espectrais e não espectrais. As interferências não espectrais ainda podem ser subdivididas em interferências na fase condensada e na fase gasosa, conforme pode ser visto na Figura 1.

**Figura 1:** Interferências não-espectrais na geração de hidretos



As principais fontes de interferências em fase gasosa são outros hidretos, espécies voláteis de elementos de transição, e de aerossol transportadas com o gás transportador. Estas espécies interferem com a produção de radicais livres de hidrogênio necessários para a atomização. Além disso, os interferentes aceleram a recombinação de átomos de analito, resultando em espécies poliatômicas, ou partículas (LI et al., 2008). A magnitude de interferência é, em grande parte controlada pelos fatores que influenciam a eficiência da atomização (isto é, taxa de fluxo de gás, suprimento de oxigênio, condições HG, e da temperatura das células de quartzo).

## 4 EXPERIMENTAL

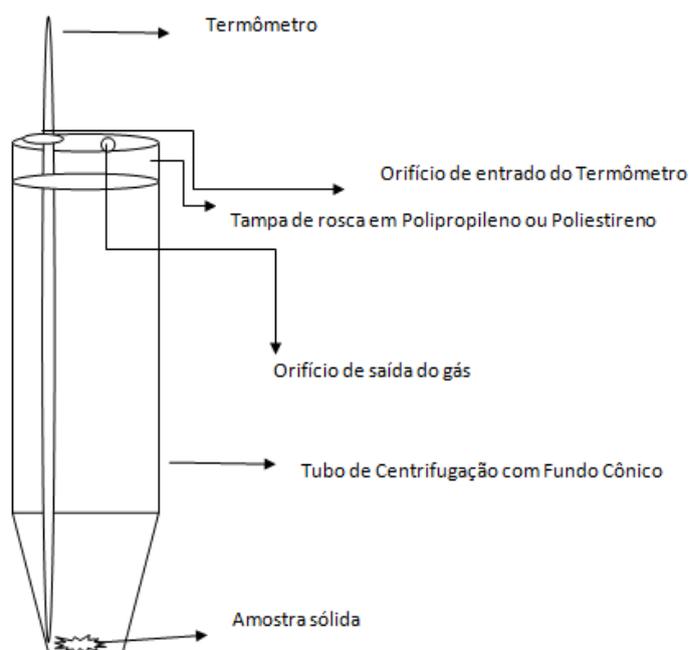
### 4.1 Tentativas com diferentes métodos analíticos de geração de vapor químico

#### 4.1.1 Precursor metálico sólido

##### 4.1.1.1 Estudo da temperatura da reação química

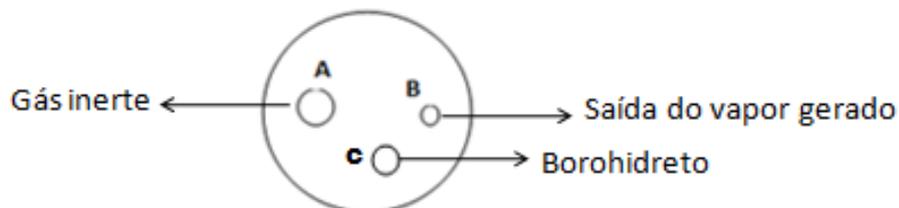
Para início dos testes de medição de temperatura e observações comportamental da reação foi necessário a criação de uma nova configuração de uma recipiente ( figura 2), sendo esta semelhante a citada por MACEDO, S. M, 2010, diferenciando-a desta por utilizar uma tampa de Teflon e não de vidro borosilicato.

**Figura 2:** Configuração de um recipiente para geração de vapor químico.



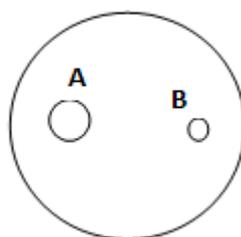
Posteriormente, foi feita mais um pequeno furo na tampa de teflon para a introdução do borohidreto ( figura 3) e assim determinar o antimônio.

**Figura 3:** Tampa do recipiente de reação para geração de hidretos



A configuração de uma nova vidraria, adaptada ao tubo de centrifugação plástico de fundo cônico, permite a partir da criação de dois orifícios A e B na tampa do tubo (Figura 4), a medição da temperatura e o escapamento do gás produzido pela reação do metal desejado, respectivamente.

**Figura 4:** Configuração da tampa do recipiente



A elaboração deste novo recipiente permite a realização de testes para a determinação de condições experimentais ótimas e a partir de dados coletados estabelecer parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reações químicas, com o intuito de controlar as reações químicas para a geração do vapor químico. A utilização do tubo cônico, evita a dispersão da massa da amostra, fazendo com que a reação ocorra em um espaço reduzido e bem próximo ao termômetro, assim qualquer variação de temperatura na reação sendo facilmente detectada.

Adicionando o metal em meio ácido, segundo a equação abaixo, pode-se observar a geração do gás hidrogênio e liberação de calor.



Podendo então ser mensurada diretamente a variação de temperatura do meio reacional e outros aspectos ligados a cinética, mudança de pH com auxílio de um indicador e geração de resíduos.

Portanto, a confecção de um recipiente permitiu estabelecer a obtenção de dados termodinâmicos e cinéticos das reações, que forneceu condições matematicamente comprovadas para maximizar os resultados experimentais.

O zinco e outros metais foram pulverizado para aumentar a superfície de contato devido à dificuldade em se obter a massa necessária para reação, já que o metal estava em forma de grânulos grandes. Este foi lixado para reduzir o tamanho da partícula e aumentar a superfície de contato.

O experimento foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, foram pesadas quatro amostras de precursor que contém aproximadamente 0,0500g do metal para reagir com diferentes concentrações de ácido clorídrico, a 2,0 mol.L<sup>-1</sup>, 3,0 mol.L<sup>-1</sup>, 4,0 mol.L<sup>-1</sup> e 6,0 mol.L<sup>-1</sup>. Na segunda etapa, mediu-se seis amostras do precursor sólido em diferentes quantidades de massa, aproximadamente 0,0600g, 0,0700g, 0,0800g, 0,0900g e 0,1000g.

Nas duas etapas, a massa de metal desejada foi medidas em um tubo cônico de 50,00mL e são adicionados através de uma bomba peristáltica 10,00mL do ácido clorídrico em suas respectivas concentrações determinada para cada etapa. Com o auxílio de um termômetro acoplado à tampa do tubo, foi aferida a temperatura inicial, monitorando a variação de temperatura inicial e ao final do processo estudado.

Ambas as etapas foram realizadas em triplicata para obtenção de resultados mais precisos. As características físicas observadas durante os testes podem ser visualizados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Características físicas observadas na reação com o precursor metálico sólido.

ELEMENTOS	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS OBSERVADAS
<b>ZINCO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Efervescência rápida a partir de 6,0 mol L<sup>-1</sup></li> <li>✓ Gerou gotas na parede do tubo de ensaio</li> <li>✓ Formação de bolhas na solução</li> <li>✓ Sem mudança na coloração na presença da fenolftaleína</li> </ul>
<b>ALUMÍNIO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Houve formação de bolhas na parede</li> <li>✓ Restou partículas sólidas sem reagir</li> <li>✓ Reação lenta para iniciar</li> </ul>
<b>MAGNÉSIO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Mais reativo</li> <li>✓ Efervescência rápida</li> <li>✓ Sólidos com pedaços maiores (difícil pesagem)</li> <li>✓ Não restou sólidos após a reação</li> <li>✓ Gerou gotas na parede do tubo de ensaio</li> </ul>

ELEMENTOS	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS OBSERVADAS
COBRE	NÃO REAGIU
FERRO	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Formação de resíduo em todas as concentrações</li> <li>✓ A partir de <math>4\text{mol.L}^{-1}</math> a solução ficou com uma coloração acinzentada</li> <li>✓ Formação de bolhas na solução</li> </ul>
BOROHIDRETO DE SÓDIO ( $\text{NaBH}_4$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Efervescência muito rápida</li> <li>✓ Sem mudança de coloração em presença da fenolftaleína</li> <li>✓ Formação de bolhas na parede do tudo e dentro da solução ácida</li> <li>✓ Variação de temperatura apenas com a variação da massa.</li> </ul>

Durante as reações do metal em meio ácido, foi possível observar houve variações significativas na temperatura em função do tempo e do tipo de metal com variações em suas massas e concentrações ácidas.

A Tabela 6, apresenta dados observados durante os testes.

**Tabela 6:** Variação da temperatura em função da massa e concentração

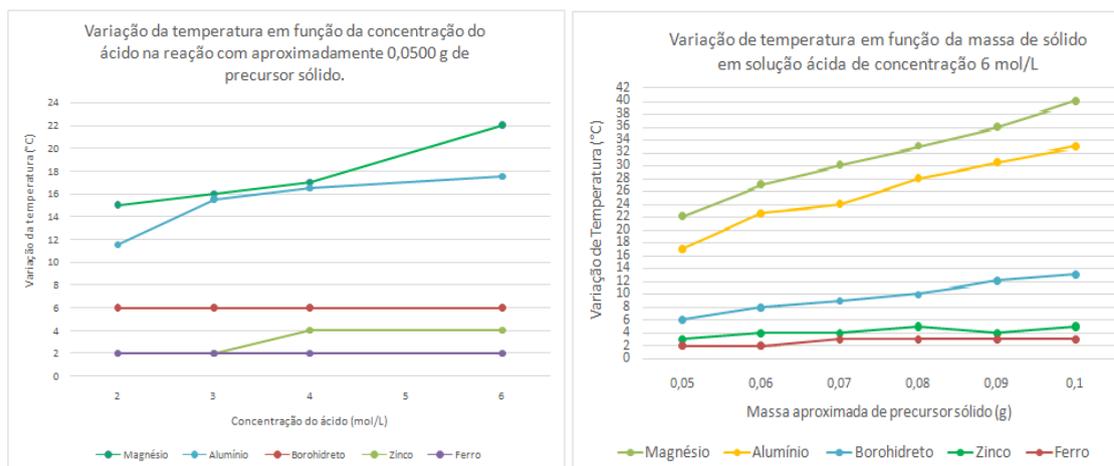
PRECURSORES	VARIAÇÃO DA MASSA E CONCENTRAÇÃO	TEMPERATURA ( $\Delta T$ )
<b>ALUMÍNIO</b>	Massa constante x con- centração ácida variada	
	<b>Menor concentração</b>	$\Delta T_{\min} = 12^{\circ}\text{C}$
	<b>Maior concentração</b>	$\Delta T_{\max} = 18^{\circ}\text{C}$
	Massa variada x concen- tração ácida constante	
	<b>Menor massa</b>	$\Delta T_{\min} = 16^{\circ}\text{C}$
	<b>Maior massa</b>	$\Delta T_{\max} = 34^{\circ}\text{C}$
<b>FERRO</b>	Massa constante x con- centração ácida variada	
	<b>Menor concentração</b>	$\Delta T_{\min} = 2^{\circ}\text{C}$
	<b>Maior concentração</b>	$\Delta T_{\max} = 2^{\circ}\text{C}$
	Massa variada x concen- tração ácida constante	
	<b>Menor massa</b>	$\Delta T_{\min} = 2^{\circ}\text{C}$
	<b>Maior massa</b>	$\Delta T_{\max} = 4^{\circ}\text{C}$
<b>ZINCO</b>	Massa constante x con-	

PRECURSORES	VARIAÇÃO DA MASSA E CONCENTRAÇÃO	TEMPERATURA ( $\Delta T$ )
	centração ácida variada	$\Delta T_{\min} = 2^{\circ}\text{C}$
	<b>Menor concentração</b>	$\Delta T_{\max} = 4^{\circ}\text{C}$
	<b>Maior concentração</b>	
	Massa variada x concentração ácida constante	
	<b>Menor massa</b>	$\Delta T_{\min} = 2^{\circ}\text{C}$
	<b>Maior massa</b>	$\Delta T_{\max} = 6^{\circ}\text{C}$
<b>MAGNÉSIO</b>	Massa constante x concentração ácida variada	
	<b>Menor concentração</b>	$\Delta T_{\min} = 14^{\circ}\text{C}$
	<b>Maior concentração</b>	$\Delta T_{\max} = 22^{\circ}\text{C}$
	Massa variada x concentração ácida constante	
	<b>Menor massa</b>	$\Delta T_{\min} = 22^{\circ}\text{C}$
	<b>Maior massa</b>	$\Delta T_{\max} = 40^{\circ}\text{C}$
<b>BOROHIDRETO DE SÓDIO</b>	Massa constante x concentração ácida variada	$\Delta T_{\min} = 6^{\circ}\text{C}$

PRECURSORES	VARIAÇÃO DA MASSA E CONCENTRAÇÃO	TEMPERATURA ( $\Delta T$ )
	<b>Menor concentração</b>	$\Delta T_{\text{máx}} = 6^{\circ}\text{C}$
	<b>Maior concentração</b>	
	Massa variada x concen- tração ácida constante	
	<b>Menor massa</b>	$\Delta T_{\text{min}} = 6^{\circ}\text{C}$
	<b>Maior massa</b>	$\Delta T_{\text{máx}} = 13^{\circ}\text{C}$

As primeiras gerações foram com precursores metálicos em meio ácido, mas os procedimentos analíticos não obtiveram resultados satisfatório talvez por algumas limitações na época: brancos analíticos elevados, isto associado aos reagentes metálicos não possuírem alta pureza. Como atualmente já está disponível no mercado elementos com 99,999% de pureza, torna-se possível a utilização destes metais como precursor.

No entanto já estar bem estabelecido na literatura a utilização do borohidreto de sódio na geração de hidretos para o Sb e outro elementos. Com isso a escolha do precursor sólido para testes posteriores foi com base no perfil do gráfico mais próximo e semelhante ao do borohidreto de sódio, sendo assim, de acordo com os gráficos abaixo (figura 5) o zinco (Zn) é o precursor que mais se aproxima do perfil desejado.



**Figura 5:** Gráfico das variações de Temperatura x concentração/ Temperaturas x massa do precursor.

#### 4.1.2 Desenvolvimento do procedimento na técnica AFS

Na tentativa de desenvolvimento do procedimento da reação do precursor metálico sólido em meio ácido no AFS, foram empregadas massas pré-calculadas, feitas com base nos seus valores estequiométricos, para determinar as condições mínimas para acender a chama do Espectrômetro de Fluorescência Atômica (AFS) com especificações na Tabela 8.

Tendo em vista que a espectrometria de fluorescência atômica é amplamente empregada com a geração de hidretos e que se fundamenta no uso de uma fonte de radiação com comprimento de onda característico para excitar átomos livres na forma de vapor a um nível de energia mais alto que o nível fundamental. A excitação dos átomos do analito é seguida por um processo de relaxamento, que envolve a emissão de radiação de fluorescência, de comprimento de onda igual ao fornecido pela fonte, portanto, a energia emitida como radiação fluorescente pelo analito é proporcional à radiação ressonante absorvida por ela (CAVALCANTE, 2014).

A quantidade de hidrogênio gerado deve ser suficiente para acender a chama e assim tornar o analito suscetível a medida da propriedade física. Portanto, de início foram escolhidos como precursor metálico o zinco (por apresentar melhor resultado

na geração de hidreto frente ao antimônio) e magnésio (por ser reativo, gerar gás hidrogênio quase instantaneamente e por ter apresentado um sinal em testes anteriores). Para o zinco, foi observado que a chama de fluorescência foi ligada utilizando uma massa de 0,2500g na concentração ácida de 6 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, não apresentando nenhum indicio de chama em concentração ácida de 4 e 5 mol.L<sup>-1</sup> de HCl e massa menor.

Já para magnésio, o suficiente para ligar a chama foi a massa de 0,1g em 4 mol.L<sup>-1</sup>- 6 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, assim como uma massa menor que 0,1g na concentração ácida de 4 mol.L<sup>-1</sup>. E em massas superiores a 0,1g em concentração ácida de 4 mol.L<sup>-1</sup>, a reação apresentou-se muito instável.

Como na espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos, o atomizador utilizado na decomposição do hidreto é uma chama de difusão, rica em radicais de H<sup>·</sup>, que atua facilitando o processo de atomização dos hidretos. Com isso o hidrogênio gerado a partir da reação do precursor em meio ácido mostra-se bastante adequado ao experimento e promissor. As características técnicas do fluorescência utilizado para os testes estão descritos na tabela 8,

**Tabela 7:** Especificações do Fluorescência Atômica

<b>Lumina 3300 Espectrômetro de Fluorescência Atômica (AFS)</b>	
<b>Gerador de vapor / hidreto: (fluxo contínuo)</b>	Separador gás-líquido para determinações de mercúrio a frio e determinação de geração de hidreto de As, Se, Te, Bi, Sb, Sn, Pb, Ge, Zn, Cd, Hg
<b>Atomizador</b>	Forno tubular de quartzo com ignição automática da chama de difusão Ar-H <sub>2</sub> reduz a interferência
<b>Gás de arraste</b>	Argônio

---

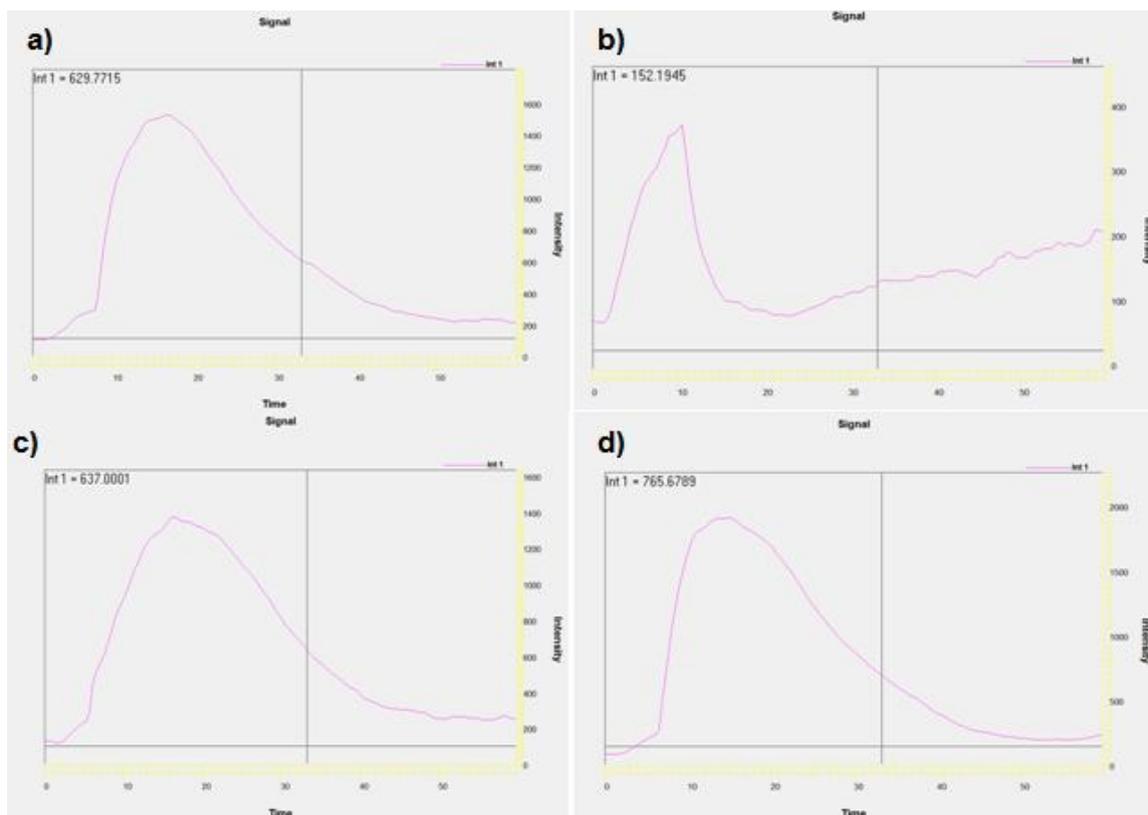
### Lumina 3300 Espectrômetro de Fluorescência Atômica (AFS)

---

<b>Gás Proteção</b>	Argônio
<b>Faixa Linear</b>	Over 10 <sup>3</sup>
<b>Dimensão</b>	(L) 66cm x (H) 38cm x (W) 48cm
<b>Detector</b>	Alta eficiência quântica, tubo foto multiplicador solar sem saída (PMT)
<b>Fonte de Luz</b>	Lâmpadas de cátodo ocos de alta intensidade especialmente concebidas (HCL) com fonte de alimentação independente de 2 canais, proporcionando sensibilidade melhorada e limites de detecção mais baixos
<b>Design Ópticos</b>	Comprimento focal curto, não dispersivo, design óptico integrado
<b>Limite de detecção</b>	As, Se, Pb, Bi, Sb, Te, Sn (10 ng/L) e Zn (2000 ng/L)

---

O primeiro teste realizado foi para o As com uma massa de 0,25000g de Zn pulverizado, o resultado pode ser observado na Figura 6, o perfil do sinal analítico para o elemento As.

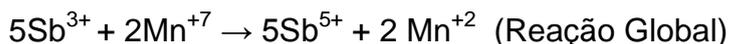


**Figura 6:** Gráficos dos sinais analíticos para o As nas figuras a), b), c), e d)

Com base na Figura 6, os sinais analíticos obtidos para o As, corroboram com a possibilidade de gerar vapor químico utilizando o precursor metálico sólido para obtenção de sinais analíticos de outros elementos formadores de hidretos. Sendo assim, novos testes são viáveis para o Sb e Se com o Fluorescência Atômica na Universidade Federal da Bahia (UFBA).

#### 4.1.3 Desenvolvimento do procedimento com a técnica espectrofotômetro

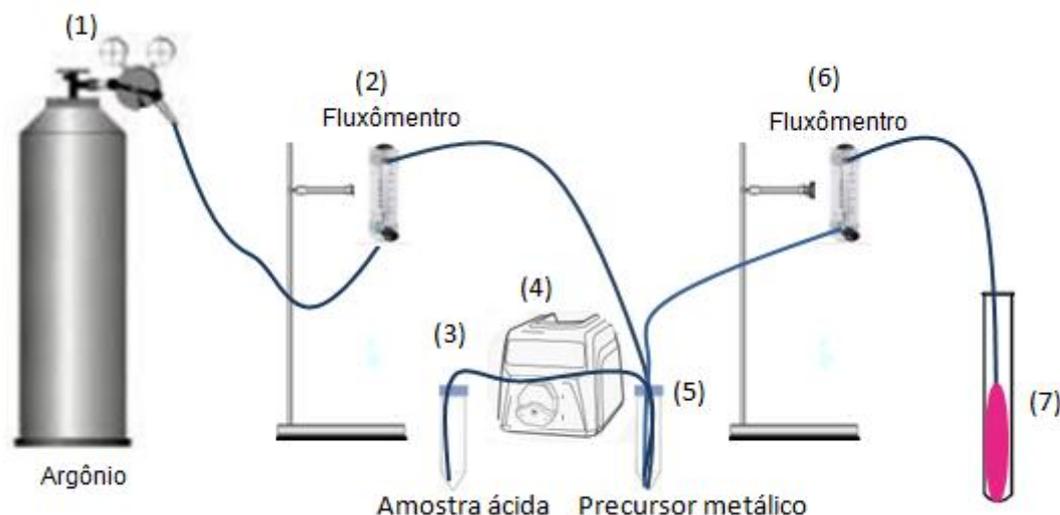
O objetivo desta tentativa de desenvolvimento do procedimento com o método analítico espectrofotômetro de absorção molecular, é fazer com que o vapor químico gerado a partir da reação do precursor metálico sólido em meio ácido, reduzisse o  $Mn^{7+}$  para o íon  $Mn^{2+}$  provocando mudança em sua coloração pela mudança do estado de oxidação do Mn e assim analisado por um espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis da Thermo Analytic) seguindo a reação global abaixo:



Portanto utilizando os princípios e fundamentos do método analítico para o espectrofotômetro, foi possível medir as absorvâncias da solução de permanganato de potássio após a reação em diferentes concentrações de antimônio em meio ácido com base na sua relação estequiométrica previamente calculada de 5:2.

Para melhor ilustração do sistema (Figura 7), o sistema foi composto pelo argônio atuando como gás de purga (1) que passa por um fluxômetro (2), seguindo direto para a sistema de reação (5), em seguida 4 mL da amostra acidificada (3) é injetada por uma bomba peristáltica (4) pra o sistema de reação (5); o vapor químico gerado neste sistema para pelo segundo fluxômetro (6) e segue para o tubo de ensaio (7) contendo o permanganato de potássio para sua redução.

**Figura 7:** Ilustração do sistema para o permanganato de potássio na geração de hidreto



Em uma solução de Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), pesando 1mg em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em um balão de 100 mL. E uma intermediária do óxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  em um balão 50 mL foi preparada a partir desta uma solução de  $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

Como a coloração da solução de permanganato estava forte em relação ao desejado, foi necessária fazer uma diluição, tomando assim uma alíquota de 1 mL para um balão de 10 mL, em seguida uma alíquota de 2 mL de foram adicionadas em tubos de ensaios de 5 mL para que o vapor químico de antimônio fosse borbulhado.

Com base na relação estequiométrica de 5:2, foram calculadas o volume das alíquotas que seria necessário retirar da solução intermediária de antimônio para que se tenha uma redução do íon  $Mn^{7+}$  para  $Mn^{2+}$ .

#### **4.1.3.1 Planejamento univariado para o precursor metálico sólido**

Para a execução e escolha da melhor condição do planejamento foram escolhidas as seguintes condições; Vazão do gás argônio 30, 40 e 50  $mL.min^{-1}$ ; concentração ácida 5, 6 e 7  $mol.L^{-1}$ ; Massa 0,1000, 0,1500, 0,1800, 0,2000 e 0,2500 g e Tempo 60, 90 e 120 s; feitas em triplicatas.

## **4.2 DESENVOLVIMENTO DO PROCEDIMENTO NO MÉTODO ANALÍTICO HG-AAS UTILIZANDO BORO-HIDRETO DE SÓDIO**

### **4.2.1 Instrumentação**

As concentrações de antimônio foram determinadas empregando um espectrômetro de absorção atômica, modelo Varian SpectrAA 240FS (Mulgrave, Victoria, Austrália), utilizando uma lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação. O comprimento de onda de absorção foi fixado em 217,6 nm com um lâmpada de cátodo oco de antimônio. A correção de fundo foi feita empregando-se uma lâmpada de deutério. A atomização das espécies foi conduzida em tubo de quartzo com formato em T, com comprimento de 165 mm e um diâmetro de 12 mm, aquecido por uma chama de composição acetileno- ar. Uma balança analítica ( Shimadzu, modelo AUW-D Séries) e uma bomba peristáltica (série MPV 500) utilizando um Tubo-PVCSD-81 (2.057mm) de diâmetro interno.

#### 4.2.2 Reagentes e Solução

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água desionizada por um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA, com resistividade igual 18,2 M $\Omega$  cm). O ácido clorídrico utilizado para o planejamento univariado é o da Sigma Aldrich (37% m.m<sup>-1</sup>), e para a curva de calibração, validação e aplicação em amostras estuarinas foi utilizado HCl concentrado (37%, m.m<sup>-1</sup>, Merck Darmstadt, Alemanha). E também o borohidreto de sódio (Sigma Aldrich 96%), para o preparo da solução 0,5% (m/v), estabilizado com NaOH 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.

#### 4.2.3 Limpeza do material

Toda a vidraria e os materiais de laboratório foram lavados, por imersão em HNO<sub>3</sub> 10 % por 24 horas e enxaguados com água deionizada e colocado pra secar em temperatura ambiente.

#### 4.2.4 Experimental

##### 4.2.4.1 Planejamento univariado

A execução do planejamento foi realizado na Universidade Federal da Bahia (UFBA), localizada na cidade de Vitoria da Conquista-Ba, utilizando o espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ( AR-CS AAS, Analytik Jena, modelo AA300).

A solução padrão (100 mg.L<sup>-1</sup>), foi preparada, pesando-se uma massa de 0,0102 g de óxido de antimônio ( Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), em um balão volumétrico de 100 mL com uma adição de 50,00 mL de ácido clorídrico e completado com água deionizada até a marca de aferição.

Em seguida, uma alíquota de 0,1 mL do padrão de referência de 100  $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$  de antimônio foi diluído para 1 mg.L<sup>-1</sup> para um balão volumétrico de 10,00 mL, e avolumada com água.

Para o planejamento univariado foi utilizado uma solução de Sb(III) de concentração de  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$  em duplicata.

Os níveis para os fatores escolhidos segundo estudos na literatura para o borohidreto de sódio e testes pré-realizados para a concentração ácida e vazão, foram os seguintes: concentração de HCl (4,5; 6,0 e  $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (FENG et al., 1998b), Vazão (30; 40 e  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ) e Concentração do borohidreto de sódio (0,5; 1,0 e 1,5%) estabilizada em hidróxido de sódio (NaOH) à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . O volume de 4 mL de borohidreto de sódio foi ajustado em uma bomba peristáltica organizado segundo a tabela abaixo (CAVALCANTE, 2014); (BRINDLE et al., 2007).

**Tabela 8:** Condições experimentais para o planejamento univariado

Concentração ácida ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Concentração $\text{NaBH}_4$ (%)	Vazão do gás ( $\text{mL min}^{-1}$ )
6,0	1,0	30
6,0	1,0	30
6,0	1,0	40
6,0	1,0	40
6,0	1,0	50
6,0	1,0	50
6,0	1,5	30
6,0	1,5	30
6,0	1,5	40
6,0	1,5	40

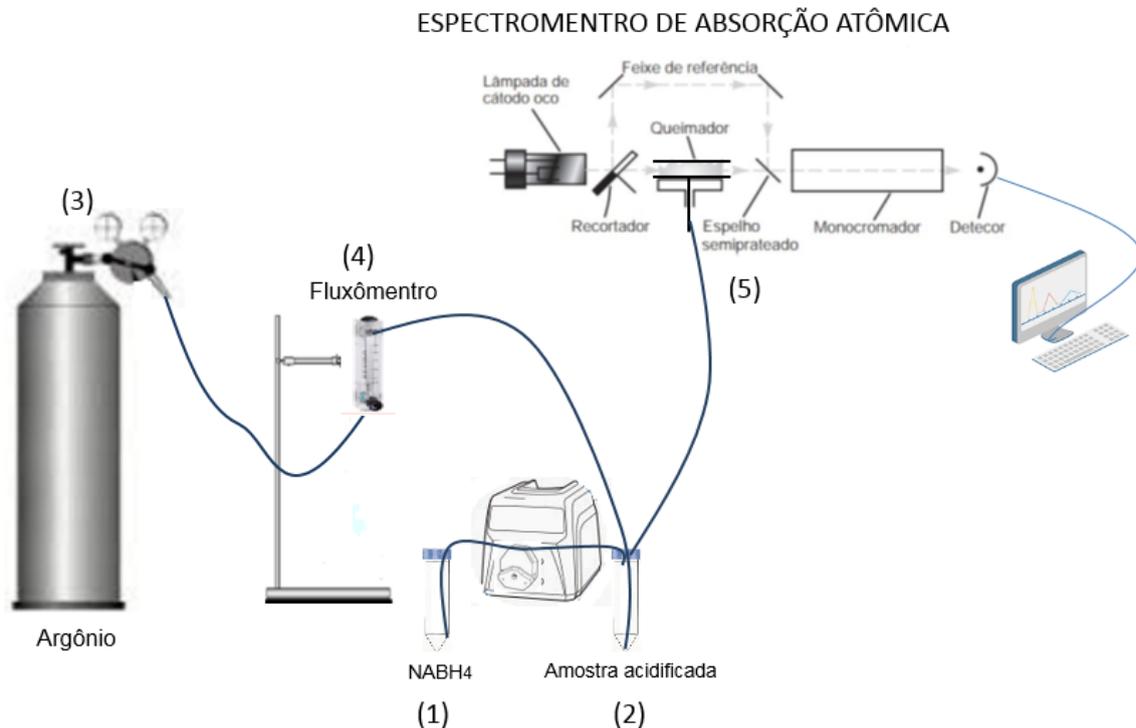
Concentração ácida (mol L <sup>-1</sup> )	Concentração NaBH <sub>4</sub> (%)	Vazão do gás (mL min <sup>-1</sup> )
6,0	1,5	50
6,0	1,5	50
6,0	0,5	30
6,0	0,5	30
6,0	0,5	40
6,0	0,5	40
6,0	0,5	50
6,0	0,5	50
4,5	1,0	30
4,5	1,0	30
4,5	1,0	40
4,5	1,0	40
4,5	1,0	50
4,5	1,0	50
4,5	1,5	30
4,5	1,5	30

Concentração ácida (mol L <sup>-1</sup> )	Concentração NaBH <sub>4</sub> (%)	Vazão do gás (mL min <sup>-1</sup> )
4,5	1,5	40
4,5	1,5	40
4,5	1,5	50
4,5	1,5	50
4,5	0,5	30
4,5	0,5	30
4,5	0,5	40
4,5	0,5	40
4,5	0,5	50
4,5	0,5	50
7,5	1,0	30
7,5	1,0	30
7,5	1,0	40
7,5	1,0	40
7,5	1,0	50
7,5	1,0	50

Concentração ácida (mol L <sup>-1</sup> )	Concentração NaBH <sub>4</sub> (%)	Vazão do gás (mL min <sup>-1</sup> )
7,5	1,5	30
7,5	1,5	30
7,5	1,5	40
7,5	1,5	40
7,5	1,5	50
7,5	1,5	50
7,5	0,5	30
7,5	0,5	30
7,5	0,5	40
7,5	0,5	40
7,5	0,5	50
7,5	0,5	50

O sistema para a execução deste procedimento está ilustrado na Figura 8.

**Figura 8:** Ilustração do sistema para o AAS

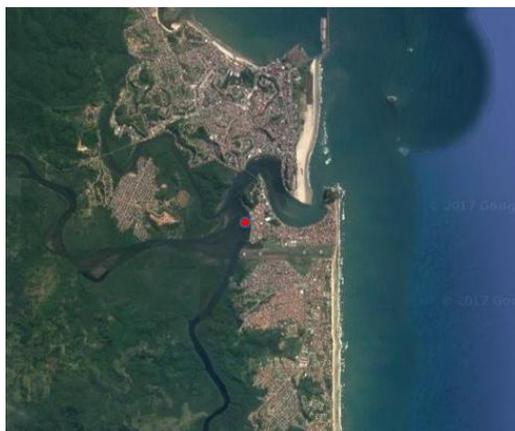


Sendo, o íon borohidreto de sódio (1) transferido para para a célula onde contém a amostra acidificada (2) e por fim, com auxílio do gás argônio (3) e para controle da vazão foi utilizado um fluxômetro (4) o vapor químico gerado é transportado para o espectrômetro de absorção atômica (5).

#### 4.2.4.2 Amostragem da água de estuário

Os recipientes com as águas estuarinas foram amostradas na Av. Sapetinga (Figura 9), que é banhada pelo Rio cachoeira, nas coordenadas geográficas: longitude -14.8136352 e latitude -39.0391942. Após o término do planejamento univariado, sendo estabelecidas as condições de trabalho, para aplicação em teste de adição e recuperação nas amostras estuarinas. Cerca de cinco tubos de polipropileno graduados de 50 mL, foram preenchidas e acidificadas com uma gota de HCl concentrado, para evitar quaisquer precipitação do analito, em seguida, armazenadas em uma caixa de isopor para manter a temperatura até a análise das amostras.

**Figura 9:** Localização do ponto de coleta da amostra de água



Fonte: [http://www.globeholidays.net/South\\_America/Brazil/Bahia/Ilheus/Maps5.htm](http://www.globeholidays.net/South_America/Brazil/Bahia/Ilheus/Maps5.htm)

A segunda amostragem das amostras, para a aplicação e investigação da concentração de antimônio ao longo do leito do rio, foram coletadas em 15 pontos distintos, cada um em triplicata, para melhor confiabilidade nos resultados obtidos, como mostra a Figura 10.

**Figura 10:** Pontos de coleta



As coletas foram realizadas de forma seqüencial do ponto P1 ao P15, mantendo entre estes uma distância de no mínimo 100m.

#### 4.2.4.3 Curva de calibração

Seguindo o mesmo procedimento experimental anterior no preparo do padrão,

foram tomadas alíquotas entre 500-1000 $\mu$ L em balões volumétricos de 50mL para o preparo dos pontos da curva de calibração em concentrações de 1 $\mu$ g L<sup>-1</sup> à 10  $\mu$ g L<sup>-1</sup>.

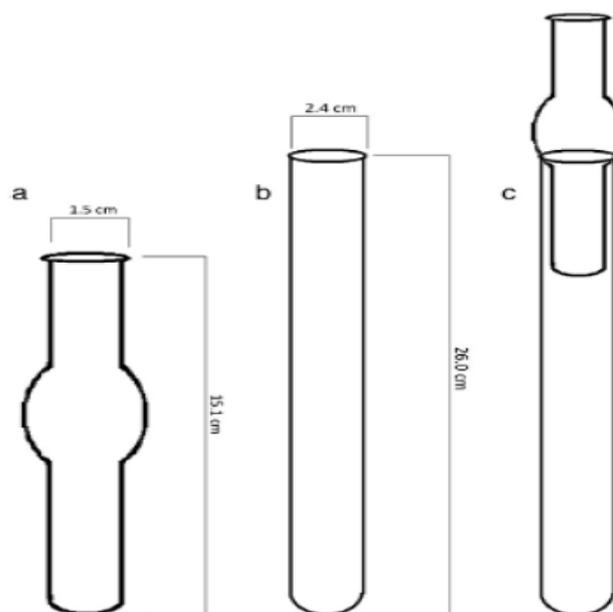
Para a curva de calibração, o tempo de integração foi de 30s com 5 replicas nesse tempo de integração. Sendo, o método de regressão de mínimo quadrado que estabelecer a melhor reta que passa pelos pontos (modelo de regressão), quando o erro em x é considerado desprezível, aplicado em cada replicata para estimar o melhor tempo em que ocorreria uma relação linear entre a concentração do analito e a absorvância.

#### 4.2.4.4 Preparação das amostras CRMs

Cerca de 1,0000g dos CRMs NIST 1515 folhas de maçã e tecido de ostra NIST 1566b, foram transferidas para tubos digestores de vidro (Figura 10b), seguido pela adição 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 4mL de peróxido de hidrogênio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os tubos foram tampados, usando o dedo frio (Figuras 11a; 11 b e 11c ) contendo água em temperatura ambiente. Os tubos foram aquecidos num gradiente de temperatura até a temperatura de 130 °C por 24h. As soluções finais foram transferidas para balões volumétricos de 10,00 mL e completado com água deionizada. O mesmo procedimento foi empregado para a preparação do branco analítico dos mesmos.

Foram transferidas alíquota dos digeridos de 769  $\mu$ L de folhas de maçã NIST 1515 e 909  $\mu$ L de tecido de ostra NIST 1566b, em seguida adicionado 3,75 mL de HCl concentrado, para a solução residual ficar na concentração ácida dos padrões da curva de calibração de 4,5 mol.L<sup>-1</sup>, e avolumado com água deionizada até 10 mL em um tubo corning de 50 mL. Para cada CRM foram preparados em triplicatas e o mesmo para as soluções do branco; Em seguida foram colocados em banho maria, a uma temperatura de 80°C durante 1 h para a redução total do antimônio à Sb<sup>3+</sup>.

**Figura 11:** Diagrama esquemático a) dedo frio; b) tubo de digestão e c) dedo frio acoplado ao tubo de digestão ( CAVALCANTE,D.D., 2014).



#### 4.2.4.5 Aplicação da análise de águas estuarinas

Para a análise da água estuarina, foi retirada uma alíquota de 3,75 mL de HCl 37% concentrado foi adicionado a amostra de água de estuário totalizando um volume 10,00mL em um tubo falcon de 50,00ml e levado ao aquecimento de banho maria 80°C por 1h, para redução da espécie química de antimônio para o estado de oxidação de antimônio cátion trivalente.

#### 4.2.4.6 Teste de adição e recuperação

Uma alíquota da solução padrão (100mg.L<sup>-1</sup>) de antimônio foi retirada,e adicionada 3,75 mL de HCl 37% e em seguida completada com água de estuário (pré aquecida para redução das espécies de Sb a Sb<sup>3+</sup>) para 10mL. O teste de recuperação foi com a adição de 5 µg L<sup>-1</sup> nas amostras de estuário com o HG AAS. O procedimento foi realizado em triplicata e com mesmo procedimento também para os brancos.

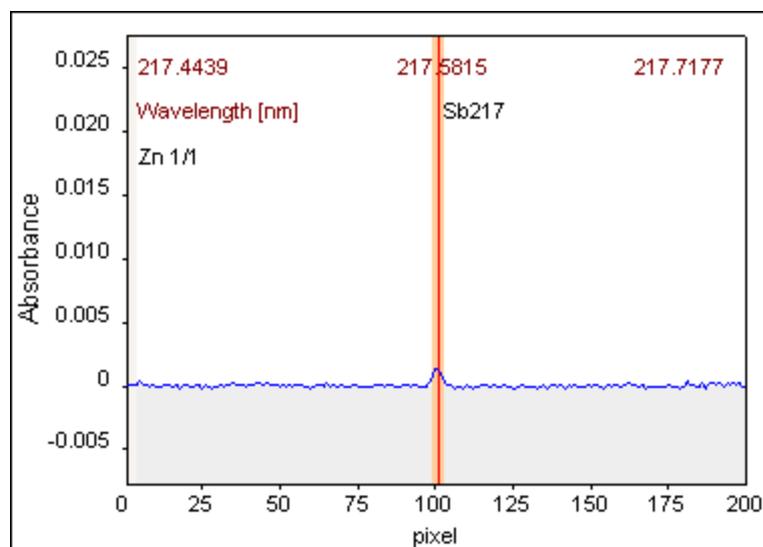
## 5 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 5.1 Resultado para diferentes métodos

#### 5.1.1 Precursor metálico sólido

As determinações de antimônio foram realizadas por HR CS AAS empregando um espectrômetro CONTRAA 700 de AnalytikJena (GLE, Berlim, Alemanha), que é constituído por uma alta intensidade lâmpada de xenônio de arco curto funcionar num modo de *hot-spot*, de alta resolução monocromador duplo, e um detector de sensor CCD. O comprimento de onda de absorção foi fixada em 217.5815 nm e a absorvância sendo medida a partir da altura do pico. A composição da chama incluídos acetileno ( $90 \text{ L h}^{-1}$ ) e ar ( $440 \text{ L h}^{-1}$ ). Um módulo de sistema de hidreto de HS 50 AnalytikJena (GLE, Berlim, Alemanha) foi utilizada e operada manualmente e a célula de quartzo foi aquecida sobre a chama.

O uso de precursores metálicos sólidos necessitam de mais estudos, porém tem-se demonstrado resultados positivos com o procedimento desenvolvido, tendo em vista a utilização de um precursor com estabilidade semelhante ao do borohidreto de sódio. Na Figura 12 mostra sinais do Zn quanto. No entanto, com as dimensões do sistema desenvolvido, o Zn apresentou-se o comportamento estável.



**Figura 12:** Perfil do sinal atômico do Sb utilizando o precursor Zn.

Um planejamento fatorial de dois níveis completo, desenvolvido com base em variáveis a serem otimizadas ( massa do precursor (0,1000g e 0,2000g), vazão de

argônio (50 e 100 ml min<sup>-1</sup>) e concentração ácida (3 e 6 mol L<sup>-1</sup>) utilizando-se a absorvância como resposta analítica.

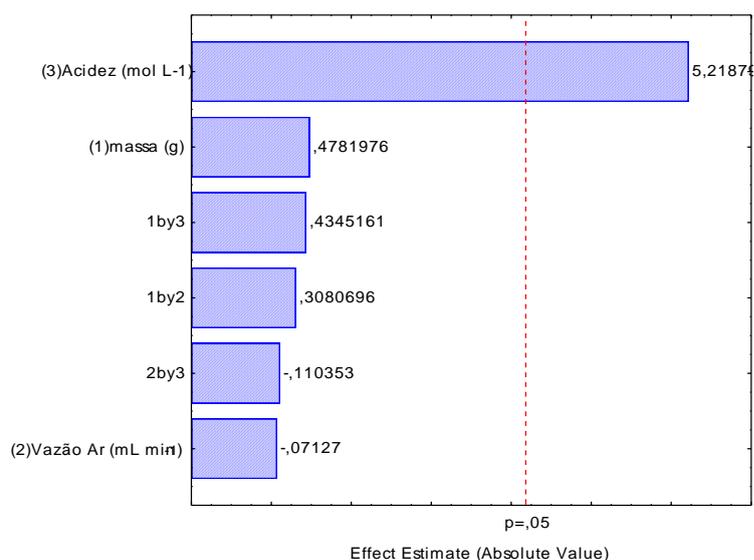
Utilizando um espectrômetro de absorção atômica com atomizador de chama (SpectrAA 220 FS da Varian FS FAAS - *Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometry*) foi possível obter valores de absorvância observados na Tabela 7.

**Tabela 9:** Matriz do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com quadruplicata da parte central com absorvâncias com respostas analíticas .

<b>massa (g)</b>	<b>Vazão Ar (mL min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração ácida (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Absorvância</b>
-1(0,1000)	-1(50)	-1(3,0)	0,0004
1(0,2000)	-1(50)	-1(3,0)	0,0004
-1(0,1000)	1(100)	-1(3,0)	0,0003
1(0,2000)	1(100)	-1(3,0)	0,0022
-1(0,1000)	-1(50)	1(6,0)	0,1126
1(0,2000)	-1(50)	1(6,0)	0,1200
-1(0,1000)	1(100)	1(6,0)	0,0962
1(0,2000)	1(100)	1(6,0)	0,1285
0 (0,1500)	0 (75)	0 (4,5)	0,0691

0 (0,1500)	0 (75)	0 (4,5)	0,0323
0 (0,1500)	0 (75)	0 (4,5)	0,0286
0 (0,1500)	0 (75)	0 (4,5)	0,0928

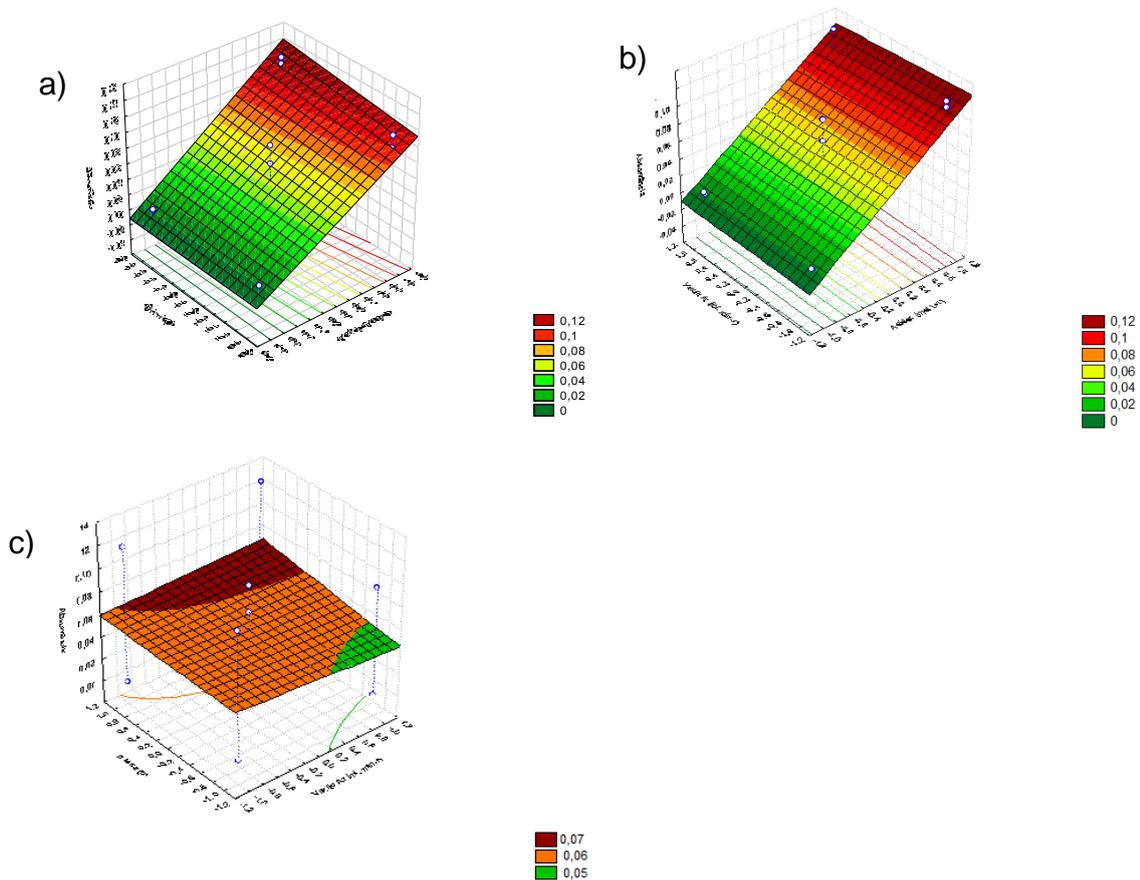
Para explicita mais facilmente os resultados de um planejamento fatorial de dois níveis, os gráficos de pareto, exibem ou não a significância dos fatores principais e de suas interações, mediante apresentação de valores dos efeitos padronizados de todas as variáveis e interações possíveis (FERREIRA, 2015). Partindo da importância do seu uso, esta ferramenta foi utilizada.



**Figura 13:**Gráfico de pareto para avaliar as variáveis

O gráfico de pareto (Figura 13) mostrou que apenas a concentração ácida foi o fator significativo com efeito positivo no sinal analítico. Portanto, essa significância da concentração ácida deve-se em duas situações para o aumento da resposta analítica: (i) na célula de reação vai existir um aumento na probabilidade de colisões efe-

tivas entre o ácido no nível superior do domínio experimental com a massa de precursor metálico aumentando a quantidade de hidrogênio produzido favorecendo numa eficiência de derivatização do antimônio e de transporte até a zona de observação da técnica analítica, devido ao poder de efusão do gás hidrogênio; (ii) a outra contribuição, da maior concentração ácida foi provavelmente a contribuição para produção de hidrogênio em excesso favorecendo uma contribuição da atomização do hidreto de antimônio na célula de quartzo. As Figuras 14 das superfícies de respostas mostram a discussão em torno do gráfico de pareto obtido dos processamentos dos dados.

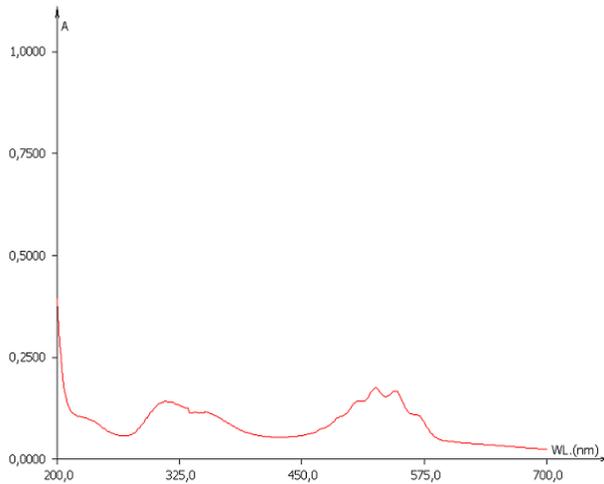


**Figura 14:** Superfície de resposta: a) massa x concentração ácida; b) vazão x concentração ácida; c) massa x vazão.

### 5.1.2 Permanganato de potássio

Ao fim do preparo da solução de permanganato de potássio foi feita uma varredura de 200-700nm, para verificar o melhor comprimento de trabalho. Como pode-se perceber na figura 15, a região se encontra no comprimento de 525nm.

**Figura 15:** Varredura do espectro de absorção molecular do permanganato de potássio



No entanto, quando foi realizada uma nova varredura após a reação com hidreto de antimônio gerado a partir do precursor em meio ácido em diferentes concentrações (Figura 16), foi possível perceber que a melhor região estaria em na faixa de 544nm e não mais em 525nm, tendo em vista q a concentração P3 apresentou uma absorvância maior que o íon permanganato, sem reação, neste comprimento de onda (Figura 17). Demonstrando assim que nenhum íon  $Mn^{+7}$  foi consumido. As concentrações de antimônio podem ser observadas na tabela 9.

**Tabela 10:** Tabela da concentração de antimônio em  $mg L^{-1}$ .

Concentração de Sb (mg/L)	Absorvâncias
Sem Reação (SR)	0

---

<b>Concentração de Sb (mg/L)</b>	<b>Absorvâncias</b>
P1	0,9677
P2	0,4818
P3	0,2419
P4	0,1613
P5	0,1009
P6	0,0968
P7	0,0806
P8	0,0691
P9	0,0663
P10	0,0598
P11	0,0484
P12	0,0403
P13	0,0302

---

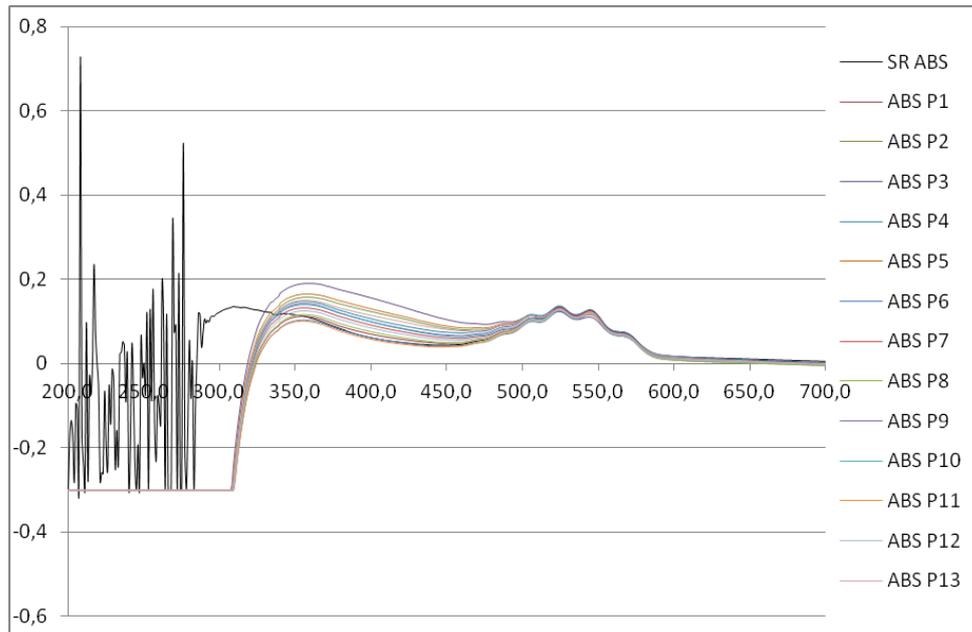
Com base nas observações nos perfis dos espectros de absorção de cada concentração na região de 544 nm, foram escolhidas as melhores concentrações de Sb que fez com que o  $Mn^{7+}$  fosse consumido, sendo estas os ponto P3, P5, P6, P7 e P9. Sendo que, quanto maior a concentração do antimônio, mais íons permanganato  $Mn^{7+}$  deverá ser consumido, reduzindo para  $Mn^{2+}$ . Os demais pontos P1, P2, P4, P8, P10, P11, P12 e P13, não seguiram a tendência prevista pelo consumo crescente de  $Mn^{7+}$  em função da concentração de antimônio.

Com os ponto de concentração P3, P5, P6, P7 e P9, foi feita uma tentativa de curva de calibração com os pontos. No entanto, tais valores não permitiu a construção da curva, como pode-se observar na tabela 10.

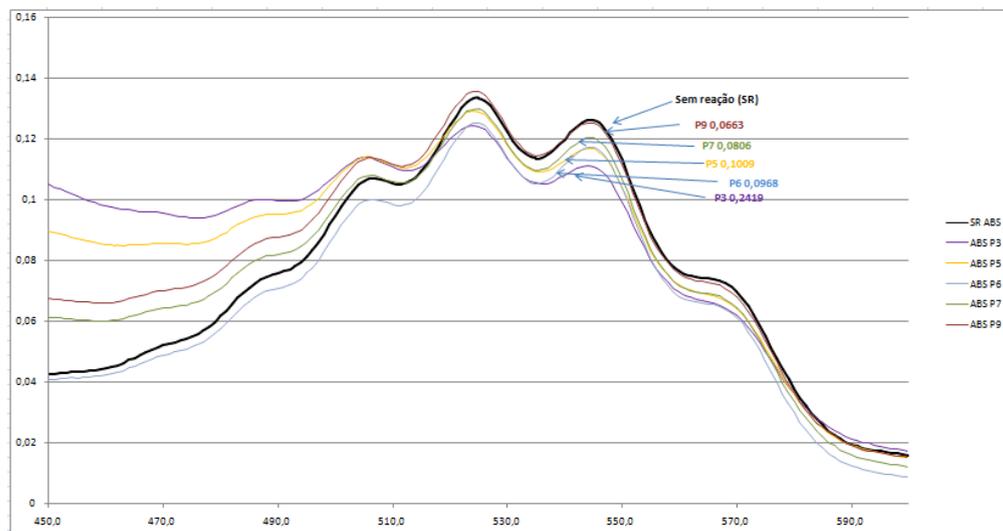
**Tabela 11:**Valores de absorvâncias obtidos após a reação

<b>Pontos de Concentração</b>	<b>Absorvâncias</b>		<b>Médias</b>
Sem Reação $KMnO_4$	0,1206	0,1210	0,1208
P3	0,1276	0,1145	0,1211
P5	0,1223	0,1265	0,1244
P6	0,1216	0,1176	0,1196
P7	0,1192	0,1089	0,1141
P9	0,1109	0,1043	0,1076

**Figura 16:** Espectro de absorção do íon permanganato após a reação com o hidreto de Sb.



**Figura 17:** Espectro de absorção do íon permanganato de potássio ampliado



Apesar de inúmeras tentativas de melhoramento do sistema e seguindo rigorosamente todo o procedimento não foi possível adquirir respostas confiáveis e coerentes pra prosseguimento de mais tentativas. Durante os testes, com todo o cuidado com a foto-decomposição inerente ao íon permanganato, sendo esta armazenada em um caixa para minimizar a sua exposição a luz, havia mudança em seu

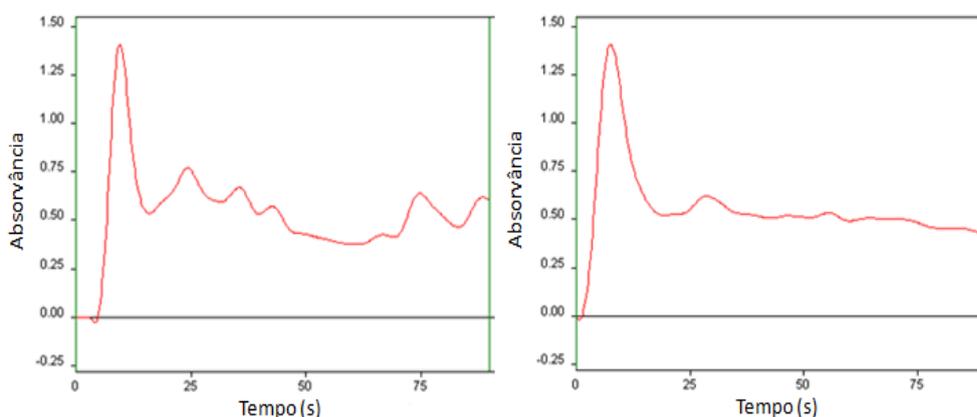
aspecto, porém não uniforme após a reação e tempo de leitura de 20-30 min. Acredita-se que dois fatores importantes podem terem influenciados nas respostas negativas: primeiro foi a velocidade com que o hidreto chegava a solução de permanganato com auxílio do gás de purga (argônio) controlado pelo fluxômetro localizado antes da reação, porém a quantidade de  $H_2$  gerado pela reação metal-ácido aumentava a pressão no sistema fazendo com que a velocidade do hidreto na solução de íon permanganato fosse extremamente alta; com isso foi necessário o uso de um segundo fluxômetro após a célula de reação para maior controle e interação do hidreto. No entanto, com a utilização do segundo fluxômetro, responsável agora pela vazão do hidreto e também do gás de purga, a célula de reação não suportou a pressão interna e apresentou vazamentos.

## 5.2 Procedimento analítico para o borohidreto de sódio

### 5.2.1 Planejamento Univariado

Os estudos univariados ocorreram com os seguintes fatores: concentração ácida, concentração de borohidreto de sódio e vazão do gás de purga. Portanto os gráficos das condições selecionadas podem ser observados na Figura 18.

**Figura 18:** Condição de  $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $0,5\%$  e vazão  $40 \text{ mL min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1407 e 1408, respectivamente

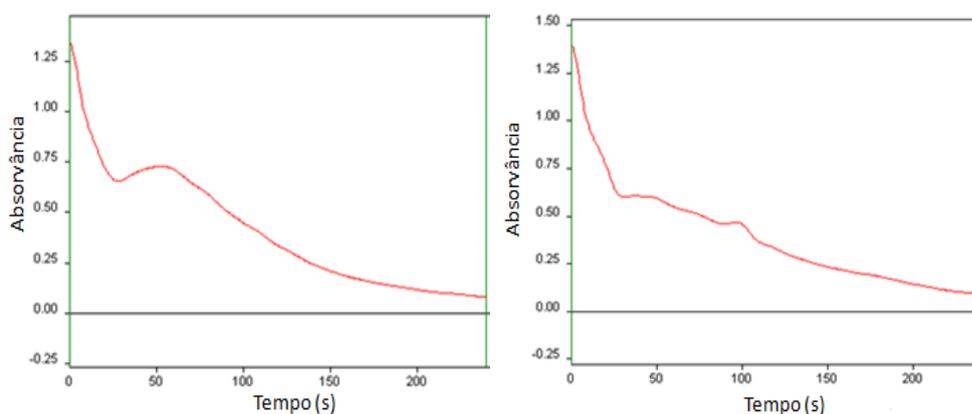


Analisando graficamente a escolha das condições experimentais, sendo estas: vazão de  $40 \text{ mL min}^{-1}$ , concentração ácida de  $4,5 \text{ mol L}^{-1}$  e concentração do borohidreto de sódio de  $0,5 \%$ ; Foram selecionadas não apenas pela alturas de pi-

cos e valores de absorvâncias, mas também por análise gráfica de todas as condições, com isso, é possível concluir que os gráficos que relacionam concentração do borohidreto de sódio e vazão mantendo as concentração ácida fixas de 4,5; 6,0 e 7,5 mol L<sup>-1</sup>, nas figuras 20 à 22, que o erro causado pela instabilidade do sistema em concentrações mais elevadas de borohidreto de sódio e ácido aumentam. Sendo assim, uma menor concentração de borohidreto de sódio de 0,5 % e ácido, na figura 20, praticamente não apresentou erros associados mesmo nas vazões de 40 e 50 mL min<sup>-1</sup>.

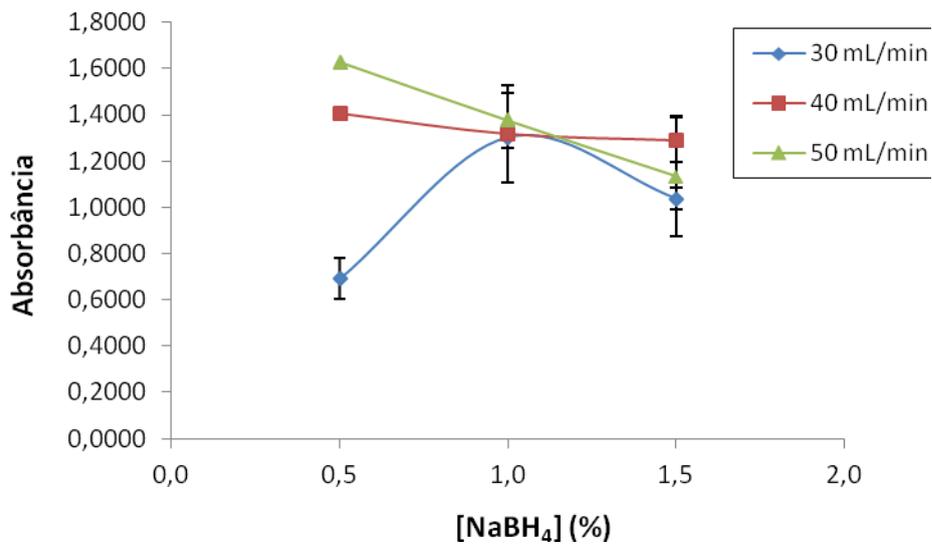
Na figura 19, poderia ser uma condição alternativa para a concentração ácida de 6,0 mol L<sup>-1</sup> e vazão de 40 mL min<sup>-1</sup> e 1,0 % de borohidreto de sódio de sódio, porém nessas condições como mostra abaixo, o perfil não estar bem definido.

**Figura 19:** Condição de 6,0 mol.L<sup>-1</sup>; 1,0 % e vazão 40 mL min<sup>-1</sup>, com absorvâncias de 1338 e 1392, respectivamente

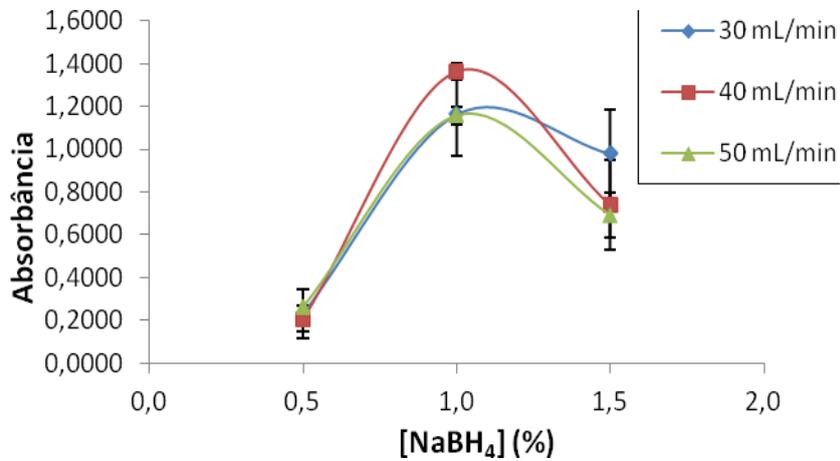


Enquanto na figura 22, em uma concentração ácida de 7,5 mol L<sup>-1</sup> os sinais de absorvâncias decrescem para as concentrações de borohidreto de sódio em 0,5% e 1,5%; vazões 30 e 40mL.min<sup>-1</sup> e aumentando o erro em concentrações de 0,5 e 1,0%. Mostrando-se ser um condição instável, tendo em vista o aumento da turbulências no módulo de reação.

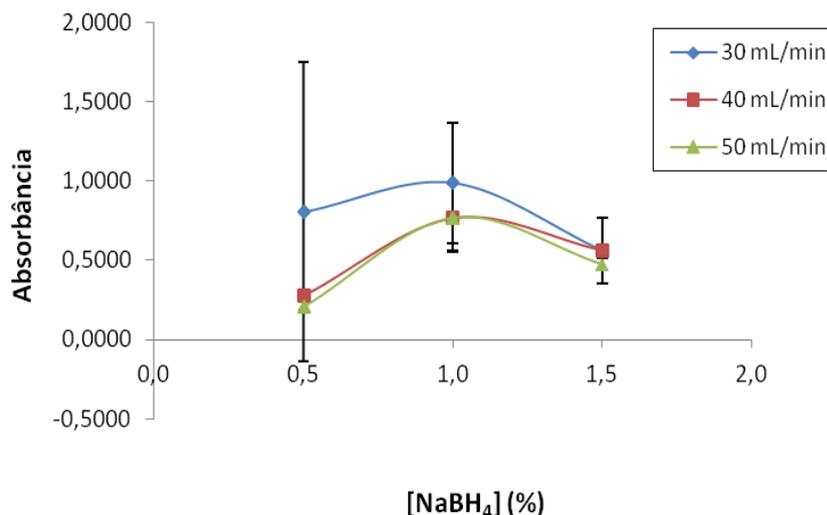
**Figura 20:**Concentração do borohidreto de sódio vs vazão mantendo a concentração ácida de 4,5 mol L<sup>-1</sup> fixo



**Figura 21:** Concentração do borohidreto de sódio vs Vazão mantendo a concentração ácida de 6,0 mol L<sup>-1</sup> fixo



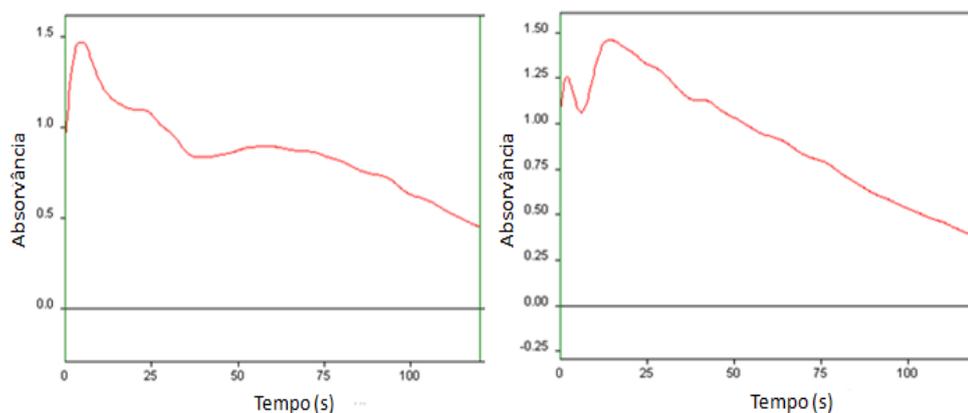
**Figura 22:** Concentração do borohidreto de sódio vs Vazão mantendo a concentração ácida de 7,5 mol/L fixo



Os gráficos das condições experimentais, que relacionam concentração ácida e vazão, mantendo as condições 0,5, 1,0 e 1,5 % de borohidreto de sódio, nas figuras 24, 25 e 26, corroboram com as variáveis escolhidas pelo planejamento. Na figura 24, as vazões de 40 e 50, também se mostraram como alternativa para o experimento. Porém com o aumento da concentração ácida, os valores das absorbâncias diminuem. Logo para a condição de 0,5 % de borohidreto de sódio a vazão de 40 mL min<sup>-1</sup> tem se a melhor variável, já que para a vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> em 0,5 % o pico não apresentou perfil bem definido (figura 22). Na figura 25, quando a concentração do borohidreto de sódio é de 1,0 %, as condições a relação concentração e vazão começam a apresentar pequenos desvios entre seus valores das absorbâncias. Em contrapartida na vazão de 40 mL min<sup>-1</sup> e concentração ácida 6,0 mol L<sup>-1</sup>, apresentou um aumento em relação a vazão de 30 e 50 mL min<sup>-1</sup>.

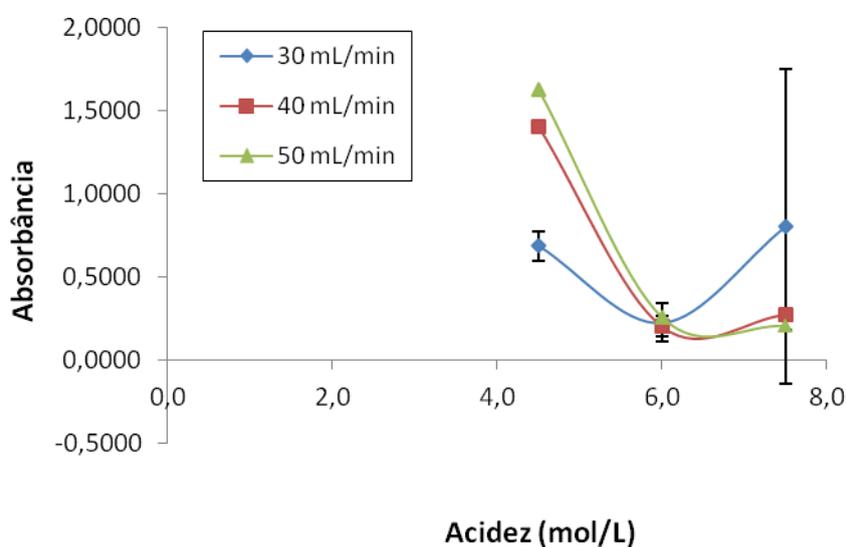
Com isso, a partir da análise gráfica, discutida acima, as condições de trabalho selecionadas para obtenção de uma melhor resposta foram: concentração ácida de 4,5 mol L<sup>-1</sup>, vazão do gás argônio de 40 mL min<sup>-1</sup> e concentração do borohidreto de sódio de 0,5%.

**Figura 23:** Condição de  $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $0,5 \%$  e vazão  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1468 e 1461, respectivamente

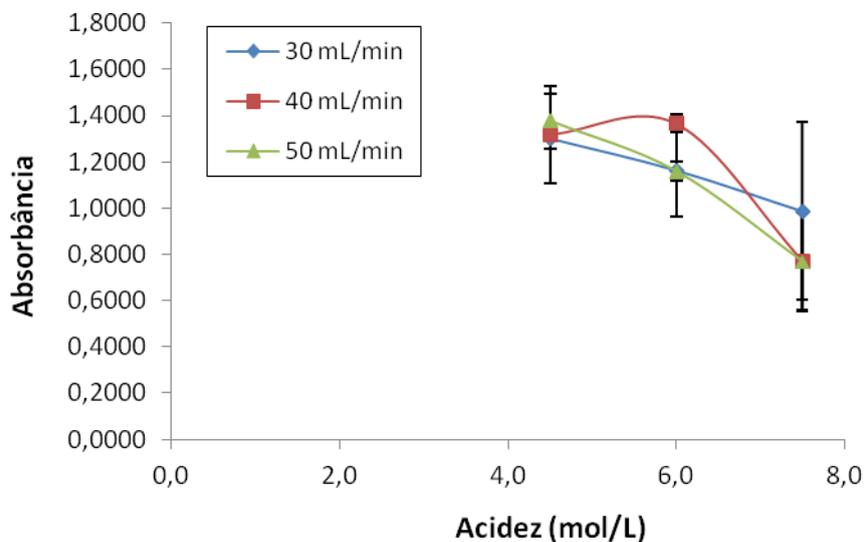


Entretanto, quando a concentração é aumentada para  $1,5 \%$  (figura 26), é possível concluir que há uma diminuição dos valores de absorvância com o aumento da concentração ácida em uma concentração alta de borohidreto de sódio.

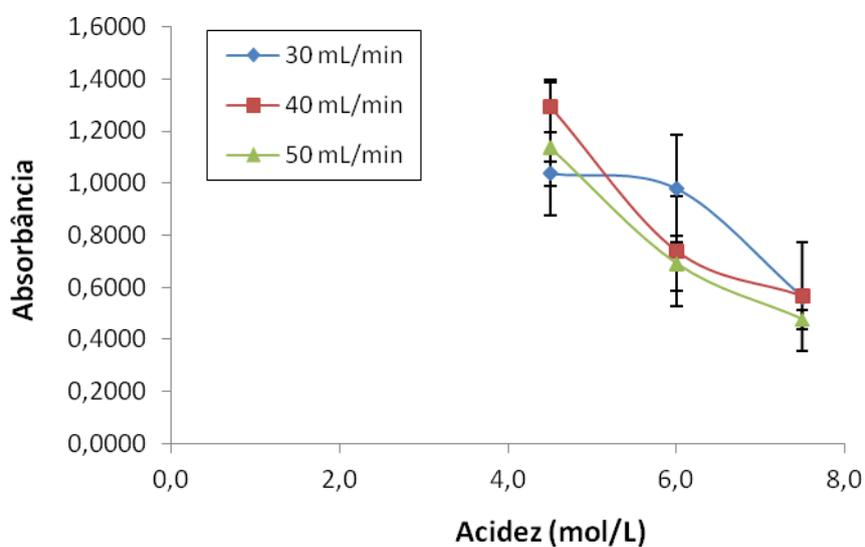
**Figura 24:** Concentração ácida vs vazão mantendo a concentração  $0,5\%$  de  $\text{NaBH}_4$  constante



**Figura 25:** Concentração ácida vs Vazão mantendo a concentração 1,0 % de NaBH<sub>4</sub> constante



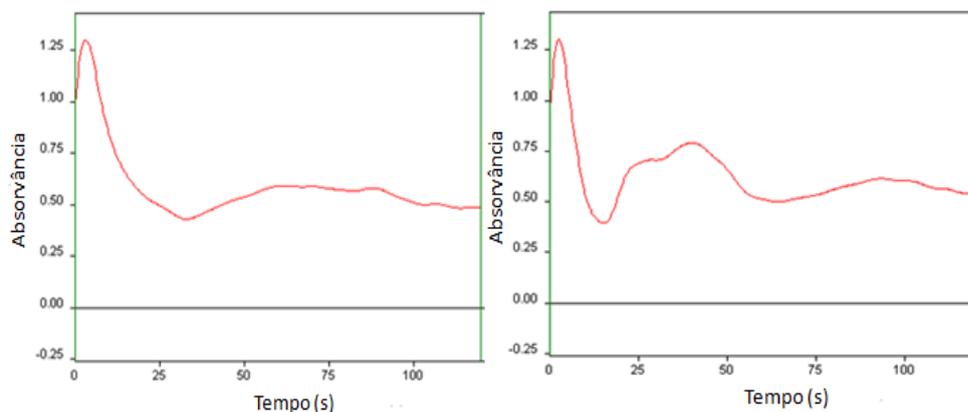
**Figura 26:** Concentração ácida vs vazão mantendo a concentração de 1,5% de NaBH<sub>4</sub> constante



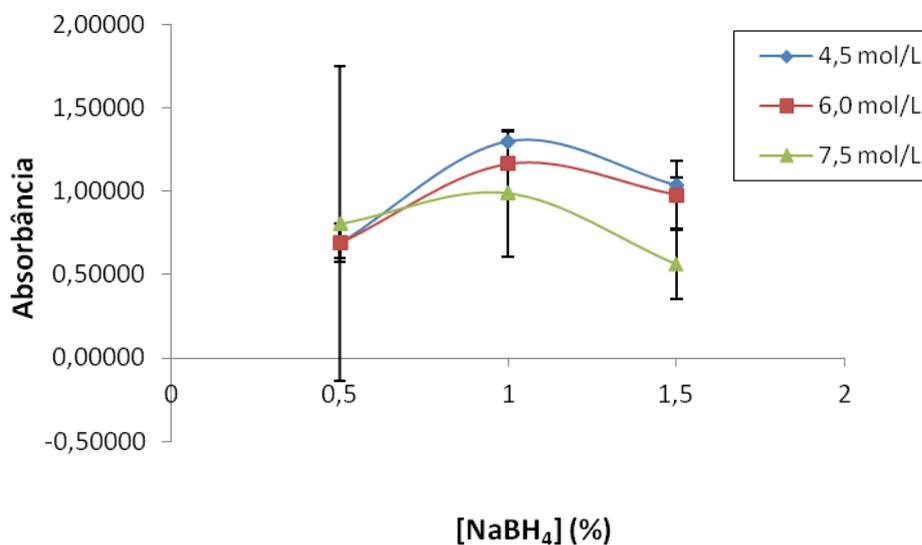
Os gráficos das condições experimentais, que relacionam concentração de borohidreto de sódio e concentração ácida, mantendo as vazões de 30; 40 e 50 mL.min<sup>-1</sup> constantes, nas figuras 28 à 30. Na figura 28, mantendo a vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> fixa, a melhor condição como pode-se observar é na concentração ácida de 4,5 mol L<sup>-1</sup> e concentração do borohidreto de sódio de 1,0%, apresenta precisão

nos valores de absorvâncias, porém o perfil de seus picos estão com visualização parcial figura 27.

**Figura 27:** Condição de 4,5 mol.L-1; 1,0% e vazão 30 mL.min<sup>-1</sup>, com absorvâncias de 1.298 e 1.306 respectivamente;



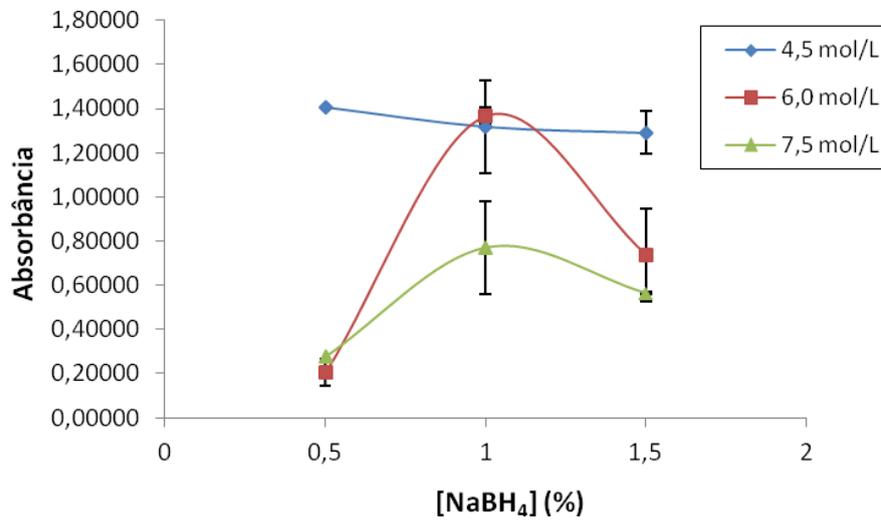
**Figura 28:** Concentração vs Concentração ácida mantendo uma vazão 30 mL min<sup>-1</sup> fixo



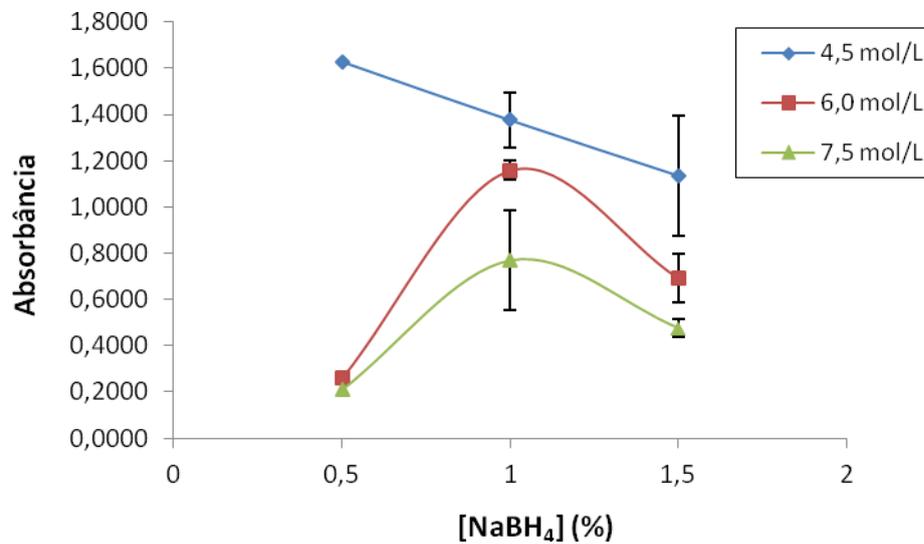
Na figura 29, quando a vazão é aumentada para 40 mL min<sup>-1</sup>, em concentração ácida de 4,5 % à 7,5 % é quase constante, mostrando assim que esta vazão é a melhor, com exceção, na condição de 6,0 mol L<sup>-1</sup> com borohidreto de sódio a 1,0 %. Já na figura 23, com a vazão em 50 ml min<sup>-1</sup>, a concentração ácida apresenta-se

como a melhor condição independente da concentração do borohidreto de sódio, mesmo com seus valores de absorvâncias diminuindo e desvios aumentando.

**Figura 29:** Concentração vs Concentração ácida mantendo uma vazão de  $40 \text{ mL min}^{-1}$  fixo



**Figura 30:** Concentração vs Concentração ácida mantendo uma vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  fixo



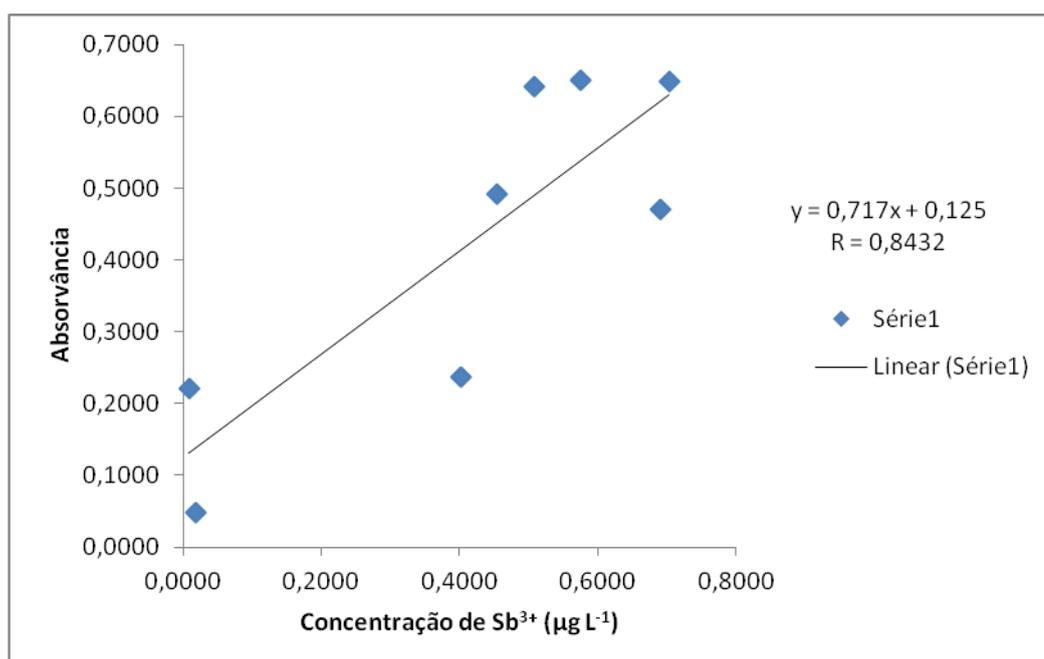
Os demais gráficos encontrado pelo planejamento univariado se encontram em Anexo para observação e confirmação das condições selecionadas.

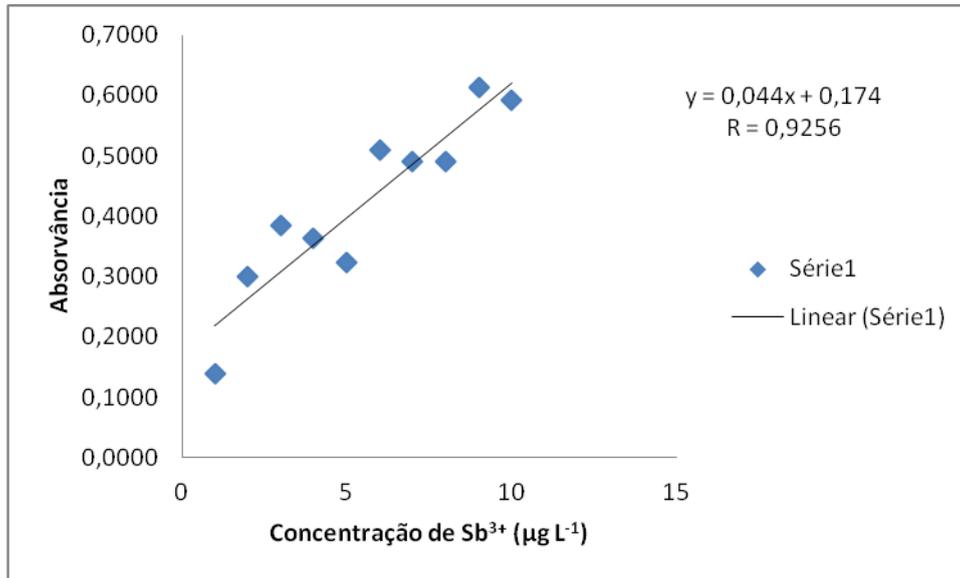
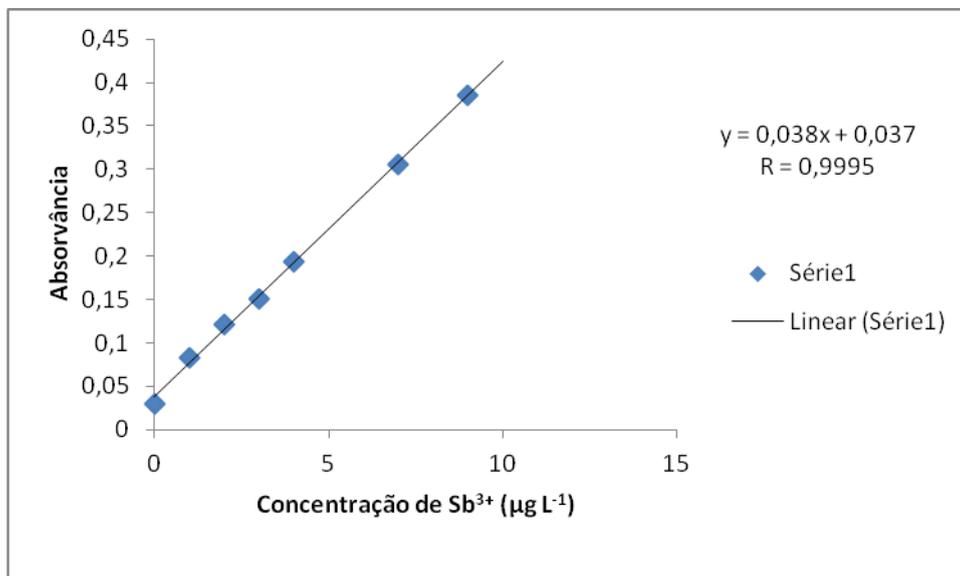
### 5.2.2 Estudo da Curva de calibração em função do tempo de reação

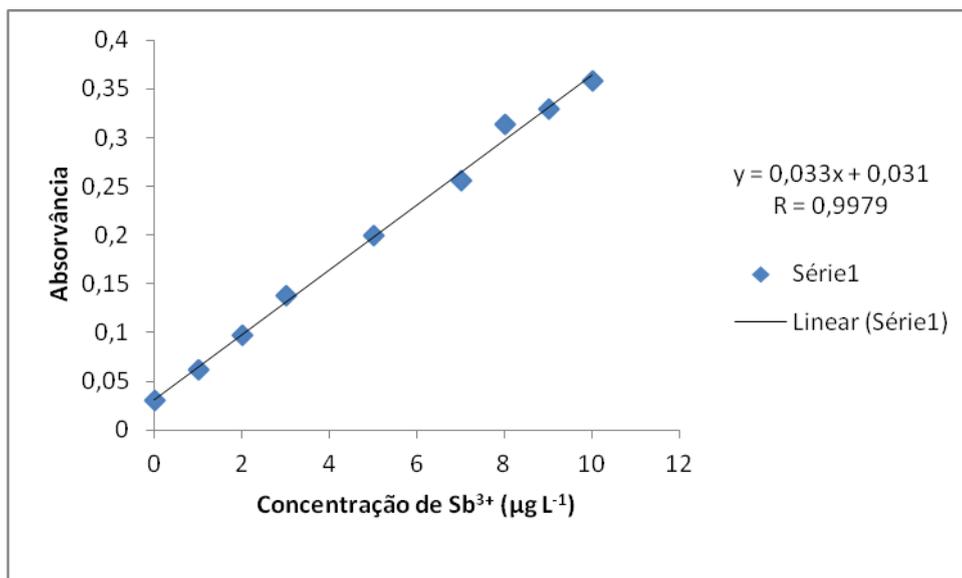
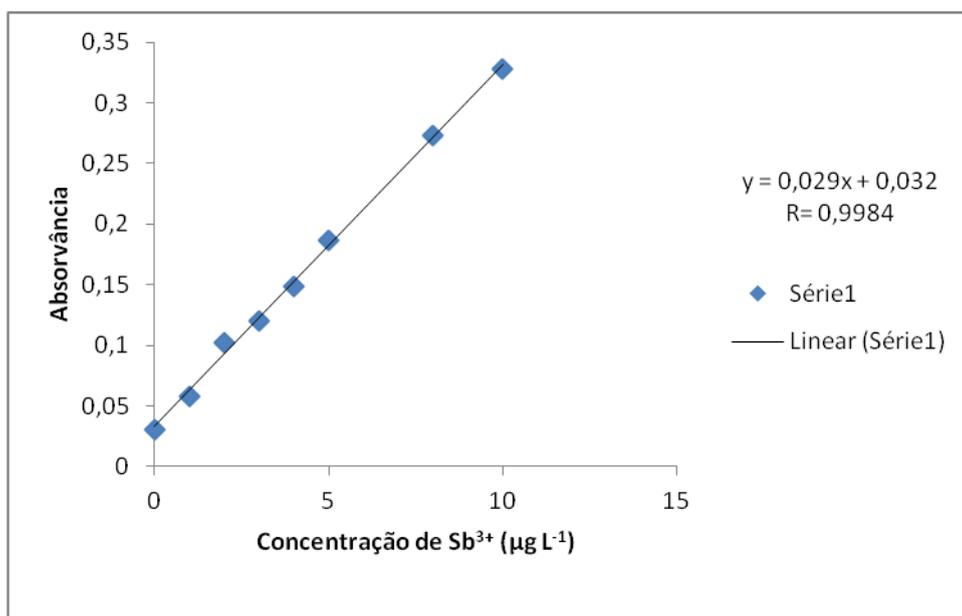
Após a execução do planejamento univariado e estabelecidas as condições de reação. A curva de calibração em função do tempo foi elaborada no intuito de observar o melhor tempo para se obter a melhor resposta.

A curva de calibração foi construída utilizando-se 10 pontos, cujas concentrações variaram de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  e o branco analítico. Com o tempo de integração de 30 s, foram realizadas curvas em tempos de 10; 15; 20; 25 e 30 s (Figuras 31-35), sendo possível observar que há um aumento do índice de determinação ( $R^2$ ) até o tempo de 20s e uma diminuição do coeficiente angular que expressa a sensibilidade da técnica. Nas figuras 31 e 32 os coeficientes de determinações foram  $R^2=0,711$  e  $R^2=0,857$ , informando uma correlação entre os pontos da curva de calibração nestes tempos, respectivamente para os tempos de 10 s e 15 s. Já para o tempo de 20 s; 25 s e 30 s (Figuras 33-35), os valores foram  $R^2=0,9992$ ;  $R^2=0,996$ ;  $R^2=0,997$ , respectivamente; apesar dos valores próximos de  $R^2$  para o tempo de 25 e 30s a sensibilidade destes diminuem, mostrando assim, que o melhor tempo é o de 20s.

**Figura 31:** Curva de calibração para o tempo de 10 segundos



**Figura 32:** Curva de calibração para o tempo de 15 segundos**Figura 33:** Curva de calibração para o tempo de 20 segundos

**Figura 34:** Curva de calibração para o tempo de 25 segundos**Figura 35:** Curva de calibração para o tempo de 30 segundos

### 5.2.3 Parâmetros Analíticos

Todo o método proposto por HG AAS descrito, foi validado de acordo com as normas IUPAC de acordo com Thompson; M. et al, (2002). Os limites de detecção ( $3(sd/S)$ ) e de quantificação ( $10(sd/S)$ ) foram:  $0,0066$  e  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, para Sb total. A curva de calibração analítica apresentou linearidade significativa

com valor de  $R = 0,9995$  e inclinação da curva representada pela equação  $Abs = 0,038.Sb^{3+}(\mu g L^{-1}) + 0,037$ .

A precisão foi expressa, como desvio padrão relativo (RSD %), das concentrações de  $2 \mu g.L^{-1}$  e  $9 \mu g.L^{-1}$ , correspondendo 1,2 % e 7,1 % respectivamente.

#### 5.2.4 Validação do método

A exatidão do método foi avaliada através da análise dos materiais de referências certificados (MRC) Apple Leaves 1515 e Oyster Tissue 1566b. A exatidão do método proposto também foi verificada por meio de testes de adição e de recuperação em uma concentração de  $5 \mu g L^{-1}$ .

O sinal de antimônio empregando o método proposto, nas condições otimizadas, para a HG AAS varia com a concentração de antimônio, segundo a equação:  $Abs = (0,038 \pm 0,04079) CSb (\mu g L^{-1}) + (0,037 \pm 0,19503)$ ,  $R = 0,9995$ , para um intervalo de confiança de 95%, com  $n=7$  e intervalo de linearidade entre  $1,0 -10,0 \mu g L^{-1}$ .

O valor certificado da concentração de antimônio total e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12:**Resultado da determinação de Sb total em materiais de referências

CRM	Valor Certificado mg. Kg <sup>-1</sup>	Valor encontrado mg. Kg <sup>-1</sup> (%)	RSD
Folhas de Maçã 1515	0,013	0,0138 ± 0,0007	2,61
Tecido de Ostra 1566b	0.011 ± 0.002	0,0127 ± 0,0003	2,34

Para comparar o valor certificado com o valor calculado para a Folha de Maçã (NIST MRC 1515), foi utilizado o teste-t, calculado a partir da equação abaixo;

$$t = (\bar{x} - \mu) \sqrt{n} / s$$

Em que  $\bar{x}$  = média;  $\mu$  = o valor referência;  $n$  = número de determinações;  $s$  é o desvio padrão das determinações.

Como o valor de T calculado é menor do que o valor de T crítico tabelado ( $T_{\text{calc}} < T_{\text{crítico}}$ ), a diferença entre os resultados não é significativa ao nível de 95%. Portanto, o método analítico está isento de erro sistemático (tabela 13).

**Tabela 13:** Dados calculados para a validação com Folha de Maçã 1515.

CRM	Valor encontrado (média ± IC)	Valor certificado (± incerteza)	dp = s	T <sub>calc</sub>	T <sub>crítico</sub> 95% n-1=2
Folha de Maçã	0,0138 ± 0,0007	0,013	0,0042	3,96	4,3

\* n=3

A comparação do resultado da medição com o valor certificado para o Tecido de ostra (NIST MRC 1566b), foi de acordo com Linsinger, T. (2005), com a finalidade de avaliar o desempenho do método. Para avaliar o desempenho do método, compara-se  $\Delta m$  com  $U_{\Delta}$ : se  $\Delta m \leq U_{\Delta}$ , a diferença entre o resultado da medição e o valor certificado não será significativa. Para isso foi preciso calcular a diferença absoluta  $\Delta m$  (1) (entre o valor encontrado e o valor certificado); à incerteza associada  $u_m$  (2) (que é raiz quadrada da soma das incertezas do valor medido e valor certificado e também a incerteza expandida  $U_{\Delta}$  (3) (multiplicando a incerteza associada por k, normalmente igual a 2).

$$\Delta_m = |C_m - C_{CRM}| \quad (1)$$

$$u_{\Delta} = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} \quad (2)$$

$$U_{\Delta} = 2 \cdot u_{\Delta} \quad (3)$$

Segundo a tabela 14, o valor obtido de  $U_{\Delta} > \Delta_m$ ; logo, a diferença entre os resultados das concentrações encontradas e os valores certificados não foram significativa ao nível de 95 %.

**Tabela 14:** Dados calculados para validação do Tecido de Ostra 1566b.

CRM	Valor encontrado (média $\pm$ IC)	Valor certificado ( $\pm$ incerteza)	$u_m$	$u_{CRM}$	$u_{\Delta}$	$U_{\Delta}$	$\Delta_m$
<b>Tecido de Ostra</b>	0,0127 $\pm$ 0,0003	0,011 $\pm$ 0,002	0,00019	0,001	0,0013	0,0027	0,00172

Outra observação é que os constituintes das outras espécies químicas não influenciaram na determinação do analito. Mostrando que o mesmo não teve problema com interferência de outros íons presentes.

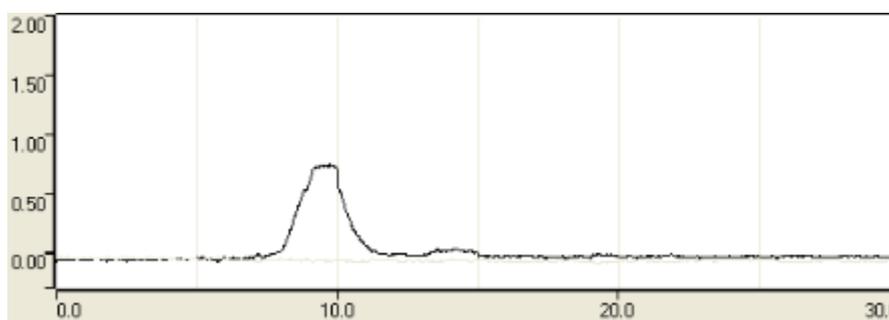
### 5.2.5 Aplicação do método

O método proposto por HG AAS, foi aplicado para a determinação de Sb total em amostra de águas estuarina em triplicata (n=3). Com base nos sinais analíticos

obtidos como respostas, foi calculada a concentração de Sb utilizando a equação da reta  $Abs = (0,038 \pm 0,04079) C_{Sb} (\mu g L^{-1}) + (0,037 \pm 0,19503)$ , sendo assim a concentração encontrada foi de  $C_{Sb} = (0,5111 \pm 0,0196)$ , para um intervalo de confiança de 95%, com um RSD de 3,39%.

Tendo em vista que o perfil do pico obtido na aplicação em amostra de estuário (figura 36) foi semelhante ao obtido pelos padrões utilizando o  $Sb_2O_3$  de antimônio no planejamento univariado, torna-se possível, realizar a determinação em diferentes pontos.

**Figura 36:** Aplicação direta em amostra estuarina



### 5.2.6 Teste de Adição e recuperação

O teste de adição e recuperação do analito, foi realizado em triplicata ( $n=3$ ), para uma concentração de  $5 \mu g L^{-1}$ . Com base nos sinais analíticos obtidos como respostas, foi calculada a concentração de Sb utilizando a equação da reta  $Abs = (0,038 \pm 0,04079) C_{Sb} (\mu g.L^{-1}) + (0,037 \pm 0,19503)$ , sendo assim a concentração encontrada foi de  $C_{Sb} = (5,1744 \pm 0,0196)$ , para um intervalo de confiança de 95%, com um RSD de 0,335%. A recuperação de 93,3 %, foi obtida utilizando a formula abaixo:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{Ca - Cb}{Cc} \times 100$$

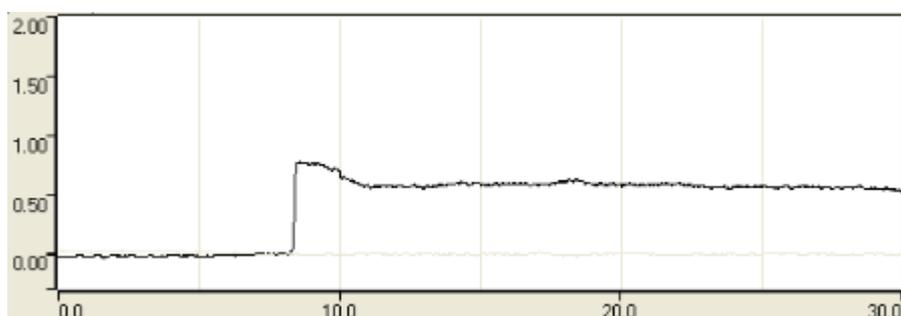
Sendo: **Ca**= concentração determinada na amostra adicionada

**Cb**= concentração determinada na amostra não adicionada

**Cc=** concentração adicionada.

Portanto, a recuperação do analito é estimada pela análise destes, adicionadas com quantidades conhecidas nas amostras. O problema que pode ocorrer é que o analito adicionado nem sempre está na mesma forma que a presente na amostra, o que podemos descartar neste trabalho, já que toda a amostra passou por um processo de redução para conversão do analito ao seu estado formador de hidreto. Observa-se nos gráficos nas figuras 37, a similaridade do perfil obtido, mostrando que o método será aplicado e não trará problema para a determinação de antimônio.

**Figura 37:** Perfil para adição e recuperação



### 5.2.7 Aplicação e investigação de antimônio em diferentes pontos de coleta

Os resultados obtidos com a análise das triplicatas em cada ponto, como apresentado da Figura 38, apresentam valores para alguns pontos que requer um pouco mais de atenção e estudo, principalmente para os pontos P5 e P6, em que a concentração de Sb apresentou uma discrepância em relação aos outros pontos de coleta. Tais locais de coletas, são pontos em que embarcações marítimas costumam-se atracarem. Algumas hipóteses foram levantadas para tal fonte de Sb nas respectivas áreas: talvez tintas, venizes, esmaltes ou zarcão das embarcações possam estar contribuindo com o aumento.

**Figura 38:** Concentração de antimônio em diferentes pontos de coletas

PONTOS DE COLETA	CONCENTRAÇÃO DE Sb ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
P1	ABAIXO DO LQ
P2	1,09
P3	0,83
P4	0,92
P5	11,66
P6	2,91
P7	1,80
P8	0,10
P9	0,97
P10	ABAIXO DO LQ
P11	ABAIXO DO LQ
P12	ABAIXO DO LQ
P13	ABAIXO DO LQ
P14	ABAIXO DO LQ
P15	ABAIXO DO LQ

Já para os pontos mais distantes dos locais em que se encontram os barco,

como nos pontos P1 e P10 ao P15, as concentrações foram abaixo dos limites de quantificação do método.

## 6 CONCLUSÕES

Durante o desenvolvimento desta pesquisa foi possível concluir que a utilização do precursor metálico é uma alternativa na geração de hidretos de antimônio, porém a precisão em seus resultados não foi alcançada da forma como foi planejado. Já para o permanganato de potássio, há trabalhos que relatam o procedimento com sucesso com o borohidreto de sódio; no entanto, utilizando o precursor metálico não obtivemos êxito.

A configuração do novo recipiente de geração de vapor químico de baixo custo, tem se mostrado eficiente, podendo ser empregado com sucesso na determinação de Antimônio em amostra de interesse ambiental na Baía do Pontal em Ilhéus-BA.

A utilização das ferramentas quimiométricas usando o planejamento fatorial completo e metodologia de superfície de resposta dentre outros, puderam elucidar algumas dúvidas existentes das condições necessárias de suas variáveis e estas técnicas constituem na melhor alternativa para a interpretação de dados e para a aquisição do máximo de informações sobre o sistema, para uma melhor identificação sobre as variáveis de maior relevância para o método desenvolvido.

O planejamento univariado não apresentou problema na execução e principalmente na interpretação dos resultados, permitindo assim, realizar uma aplicação com condições confiáveis ao método.

Os materiais de referências de Folhas de maçã (NIST 1515) e Tecido de ostra (NIST 1566b), foram adequados para os objetivos propostos, ou seja, pode ser utilizados no procedimentos de análises de antimônio nestes tipos de matrizes para avaliar a exatidão e precisão do método proposto.

Portanto, concluí-se que, o valor encontrado de  $0,51 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ , na amostra de água estuarina na amostra estuarina, está abaixo do valor máximo permitido pela Resolução CONAMA Nº 357/2005 de  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$  de antimônio em água doce.

## 7 REFERÊNCIAS

BRINDLE, I. D. Vapour-generation analytical chemistry: from Marsh to multimode sample-introduction system. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 4, p. 735–41, jun. 2007.

CAVALCANTE, D. D. **Estratégias analíticas para determinação de arsênio e selênio em amostras de alimentos utilizando a espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos – HG AFS**. 2014. 112f. Dissertação de Mestrado-Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

CAVA-MONTESINOS, P., PASTOR, M. L. C., GUARDIA, A. M. Determination of As, Sb, Se, Te and Bi in milk by slurry sampling hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 62, n. 1, p. 175–184, 2004.

CRISPINO, C. C. **Determinação de As, Sb e Se em material agrônomo por espectrometria de emissão óptica acoplada a plasma induzido com geração de hidreto (HG- ICP OES)**. 2005. 109f. Dissertação de Mestrado-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2005.

COELHO, N.M.M., SILVA, A.C. & SILVA, C.M., “Determination of As(III) and total inorganic arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry”. *Anal. Chim. Acta*, **460**: 227, 2002.

D’ULIVO, A.; DEDINA, J.; MESTER, Z.; STURGEON, R. E.; WANG, Q.; WELZ, B. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 6, p. 1283 – 1340, 2011.

D’ULIVO, A. et al. Chemical vapor generation for atomic spectrometry. A contribution to the comprehension of reaction mechanisms in the generation of volatile hydrides using borane complexes. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 4, p. 471–486, abr. 2004.

DADOS, A. et al. In situ trapping of As, Sb and Se hydrides on nanometer-sized ceria-coated iron oxide-silica and slurry suspension introduction to ICP-OES. **Talanta**, v. 130, p. 142–147, 2014.

DADOS, A., KARTSIOULI, E., CHATZIMITAKOS, PAPASTEPHANOU, C., STALIKAS, C. D. In situ trapping of As, Sb and Se hydrides on nanometer-sized ceria-coated iron oxide-silica and slurry suspension introduction to ICP-OES. **Talanta**, v. 130, p. 142–147, 2014.

DEDINA, J., TSALEV, D. L. Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley, Chichester, 1995.

DEDINA, J.; WELZ, B., Quartz tube atomizers for hydride generation atomic-absorption spectrometry - mechanism for atomization of arsine - invited lecture, **Journal Analytical Atomic Spectrometry** 7 (1992) 307-314.

EL-HADRI, F.; MORALES-RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M. Atomic fluorescence spectrometric determination of trace amounts of arsenic and antimony in drinking water by continuous hydride generation. **Talanta**, v. 52, n. 4, p. 653–662, 2000.

FENG, Y. L.; CHEN, H. Y.; TIAN, L. C., & NARASAKI, H. Off-Line separation and determination of inorganic arsenic species in natural water by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with hydride generation combined with reaction of arsenic (V) and L-cysteine". *Anal. Chim. Acta*, **375**: 167, 1998b

FERREIRA, S. L. C., SANTOS, W. N. L., SANTOS, I. F., JUNIOR, M. M.S., SILVA, L.O.B., BARBOSA, U. A., SANTANA, F. A., QUEIROZ, A. F. S. Strategies of sample preparation for speciation analysis of inorganic antimony using hydride generation atomic spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 114, p. 22–31, 2014.

FERREIRA, S.L.C. Introdução às técnicas de planejamento de experimentos. Salvador, 1° Ed. Vento leste, 2015.

FRAGA, M.V.B. **Desenvolvimento de Metodologias Analíticas para a Especificação química Química de Arsênio e Determinação de Elementos Traço em Arroz.**

2013, 85f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2013.

GALLIGNANI, M. et al., Sequential determination of Se (IV) and Se (VI) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry with HCl/HBr microwave aided pre reduction of Se (VI) to Se (IV). **Talanta**, **52**: 1015, 2000.

GAO, Y., STURGEON, R. E., ZOLTAN M., PAGLIANO, E., GALEA, R., SAULL, P., HOU, X., YANG, L. On-line UV photochemical generation of volatile copper species and its analytical application. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 344–349, 2016.

GAO<sup>a</sup>, Y., STURGEON, R. E., MESTER, Z. HOU, X., ZHENG, C. & YANG, L., Direct Determination of Trace Antimony in Natural Waters by Photochemical Vapor Generation ICP-MS: Method Optimization and Comparison of Quantitation Strategies. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 15, p. 7996–8004, 2015.

GAO<sup>b</sup>, Y., STURGEON, R. E., MESTER, Z., HOU, X., YANG, L. Multivariate optimization of photochemical vapor generation for direct determination of arsenic in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 901, p. 34–40, 2015.

GREDA, K., JAMROZ, P., JEDRYCZKO, D., POHL, P. On the coupling of hydride generation with atmospheric pressure glow discharge in contact with the flowing liquid cathode for the determination of arsenic, antimony and selenium with optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 137, p. 11–17, 2015.

GUERRERO, L. M. M., CORDERO, M.T.S., E., ALONSO, V., TORRES, A.G., PAVÓN, J.M.C. Synthesis and characterization of a novel mesoporous silica functionalized with [1,5 bis(di-2-pyridyl)methylene thiocarbohydrazide] and its application as enrichment sorbent for determination of antimony by FI-HG-ETAAS. **Talanta**, v. 129, p. 1–8, 2014.

GUO, X. et al. UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 9, p. 2092–2099, 2003.

HE, Y., HOU, X., ZHENG, C., STURGEON, R.E. Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 4, p. 769–774, 2007.

HOU, H.B., H. NARASAKI, Differential determination of antimony(III) and antimony(V) in river water by hydride-generation inductively coupled plasma mass spectrometry, **Anal. Sci.** 15 (1999) 911–914.

LEE, D. K. & CHOI, B. S. Effect of hydrochloric acid concentrations on the hydride generation efficiencies in ICP-AES. **Bull. Korean Chem. Soc.**, 17: 964, 1996.

LEE, J. D. Química Inorgânica: um novo texto conciso. 3ª edição, Ed. Edgar Blucher Ltda, São Paulo, 1980.

LI, Z., YANG, X., GUO, Y., LI, H., FENG, Y. Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 74, n. 4, p. 915–921, 2008.

LINSINGER, T. European Reference Materials. Comissão Europeia – Centro Comum de Investigação. **Instituto de Materiais e Medições de referência**, Geel, Bélgica, 2p., julho de 2005.

MACEDO, S. M. **Estratégias analíticas para análise de especiação química de arsênio, antimônio e selênio em amostras ambientais usando amostragem por suspensão e HG AAS**. 118p. 2010. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2010.

MADRAKIAN, T., & BOZORGZADEH, E. (2009). Spectrophotometric determination of Sb(III) and Sb(V) in biological samples after micelle-mediated extraction. **Journal of Hazardous Materials**, 170, 809–813.2009.

MATOS REYES, M. N.; CERVERA, M. L.; DE LA GUARDIA, M. Determination of total Sb, Se, Te, and Bi and evaluation of their inorganic species in garlic by hydride-generation-atomic-fluorescence spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 394, n. 6, p. 1557–1562, 2009.

MATUSIEWICZ, H.; KRAWCZYK, M. Determination of total antimony and Inorganic antimony species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry: a new way to (ultra)trace speciation analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2007.

MIHALTAN, A. I., FRENTIU, T., PONTA, M., PETREUS, D., FRENTIU, M., DARVASI, E. ConstantinMarutoiu Arsenic and antimony determination in non- and biodegradable materials by hydride generation capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 109, p. 84–90, 2013.

MOREDA-PINHEIRO, J., MOSCOSO-PÉREZ, C. LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUI-LORENZO, P., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E., RODRÍGUEZ, D. P. Comparative study of different permanently-treated graphite tubes for the determination of As, Sb, and Se in natural waters by hydride generation-electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 431, n. 1, p. 157–165, 2001.

MOREDA-PINHEIRO, J., Carmen MOSCOSO-PÉREZ, C., PINEIRO-IGLESIAS, M., LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUI-LORENZO, S., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E., PRADA-RODRÍGUEZ, D. As, Bi, Sb and Sn determination in atmospheric particulate matter by direct solid sampling-hydride generation-electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 71, n. 5, p. 1834–1841, 2007.

MOSCOSO-PEREZ, C., MOREDA-PINHEIRO, J., LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUI-LORENZO, P., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E., RODRÍGUEZ, D. P. Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of As, Bi, Sb, Se(IV) and Te(IV) in aqua regia extracts from atmospheric particulate matter using multivariate optimization. **Analytica Chimica Acta**, v. 526, n. 2, p. 185–192, 2004.

PINILLOS, S. C., ASENSIO, J. S. & BERNAL, J. G. Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium by gas-phase diode array molecular absorption spectrometry, after preconcentration in a cryogenic trap. *Anal. Chem. Acta*, **300**: 321, 1995.

PRETORIUS, L.; KEMPSTER, P. L.; VANVLIET, H. R., & VANSTADEN, J. F. Simultaneous determination of arsenic, selenium and antimony in water by an inductively coupled plasma hydride method. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**: 391, 1992.

RIBEIRO, A. S., VIEIRA, M. A. & CURTIUS, A. J. Determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in environmental reference materials as acid slurries by on-line hydride generation inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, **59**: 243, 2004.

RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A.; CURTIUS, A. J. Determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in environmental reference materials as acid slurries by on-line hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 2, p. 243–253, fev. 2004.

SILVA, Jr. M. M., LEAO, D. J., MOREIRA, Í. T. A., OLIVEIRA, O. M.C., QUEIROZ, A. F. de S., FERREIRA, S. L. C. Speciation analysis of inorganic antimony in sediment samples from São Paulo Estuary, Bahia State, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 11, p. 8386–8391, 2014.

SMICHOWSKI, P., MARRERO, J. “Comparative study to evaluate the effect of different acids on the determination of germanium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”. *Anal. Chem. Acta*, **376**: 283, 1998.

STURGEON, R. E., MESTER, Z. “Analytical applications of volatile metal derivatives”. *Appl. Spectrosc.*, **56**: 202, 2002.

THOMPSON; M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R., Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis - (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry* 74 (2002) 835-855.

TAKASE, I., PEREIRA, H. B., LUNA, A. S., GRINBERG, P., DE CAMPOS, R. C. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, p. 1132-1144, 2002.

UGGERUD, H.; LUND, W. Use of thiourea in the determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 10, n. 5, p. 405–408, 1995.

VIEIRA, M. A., RIBEIRO, A. S., CURTIUS, A. J. Geração química de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. **Revista analytica**, ano 3, n. 7, 2004.

W. Holak. *Anal.Chem.* **41**, 1712 (1969).

WELZ, B.; SPERLING M., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 437-483.

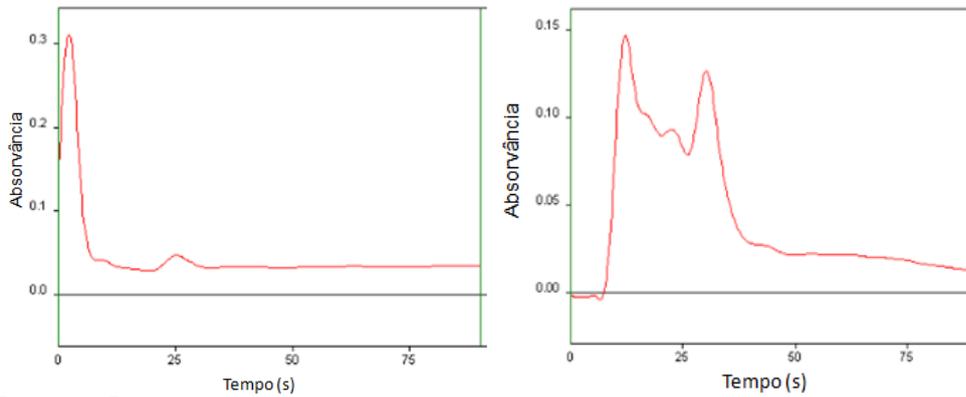
YESILLER, S. U.; YALÇIN, S..Optimization of chemical and instrumental parameters in hydride generation laser-induced breakdown spectrometry for the determination of arsenic, antimony, lead and germanium in aqueous samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 770, p. 7–17, 2013.

ZHENG, C. STURGEON, R. E., BROPHY, C., HOU, X., Versatile thin-film reactor for photochemical vapor generation. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 7, p. 3086–3093, 2010.

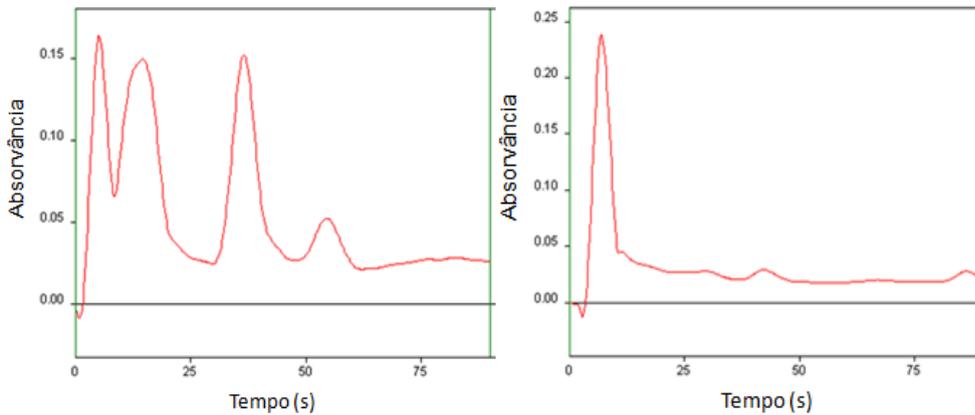
ZHENG, C., MA, Q., WU, L., HOU, X., STURGEON, R. E. UV photochemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. **Microchemical Journal**, v. 95, n. 1, p. 32–37, 2010.

## ANEXO - Gráficos do planejamento univariado para o F<sub>AAS</sub>

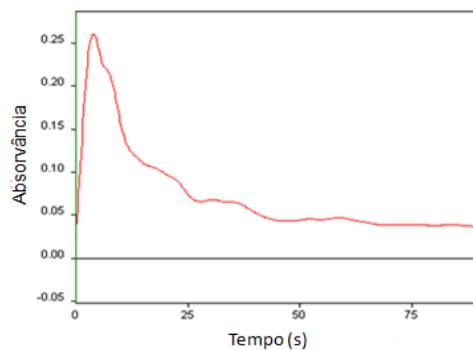
**Figura 39:** Condição de  $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,5\%$  e vazão  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de  $0,3115$  e  $0,1471$  respectivamente;



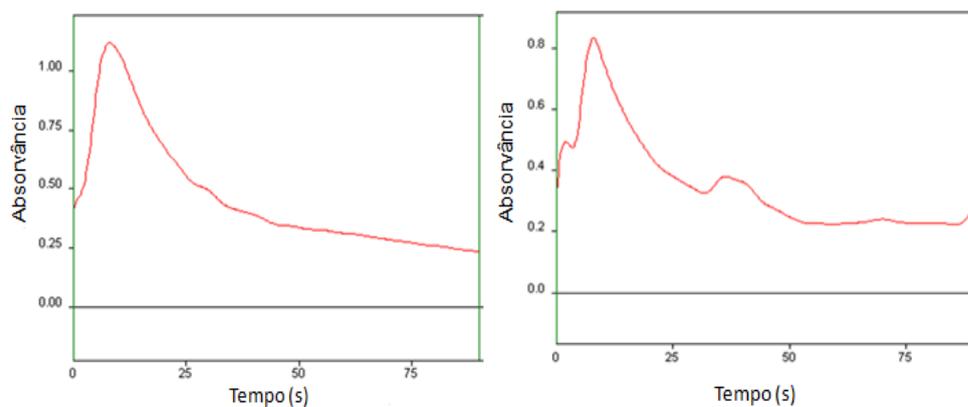
**Figura 40:** Condição de  $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,5\%$  e vazão  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de  $0,163$  e  $0,2484$  respectivamente



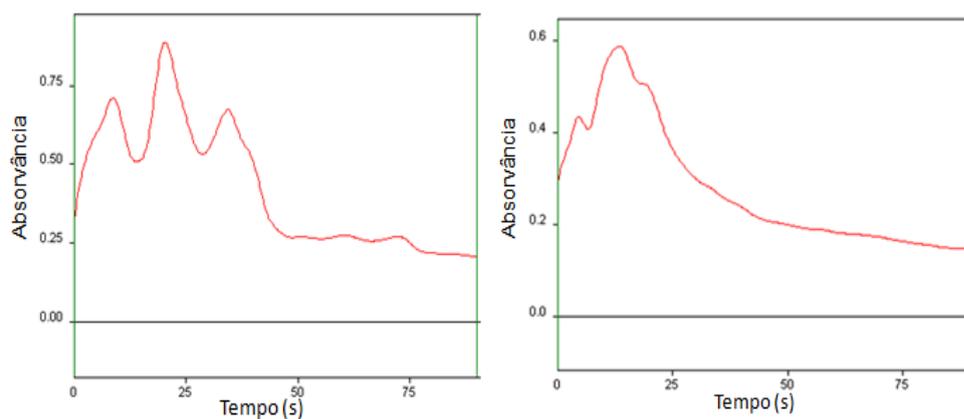
**Figura 41:** Condição de  $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,5\%$  e vazão  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de  $0,2604$ ;



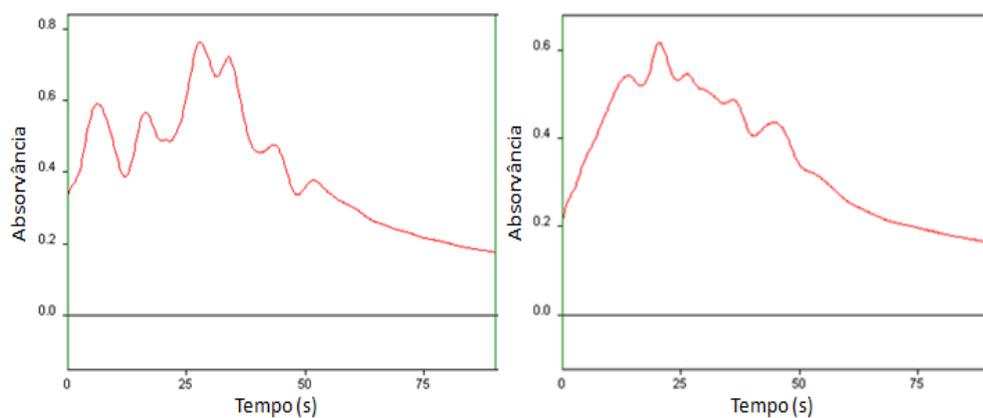
**Figura 42:** Condição de  $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1,124 e 0,8329 respectivamente;



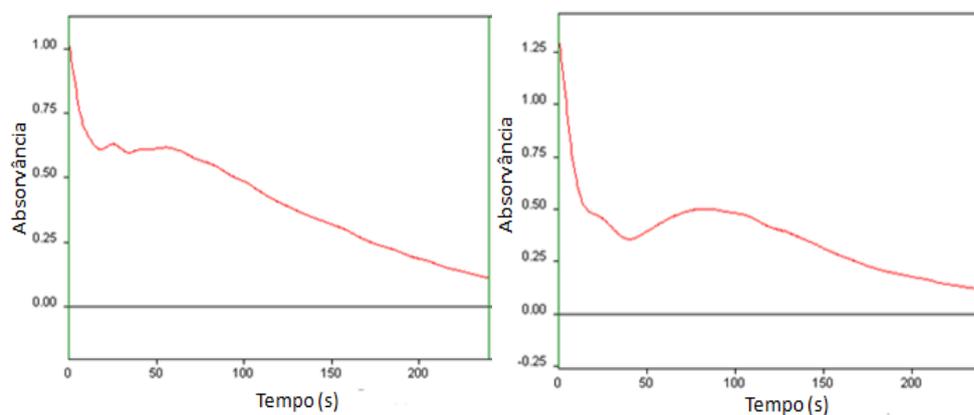
**Figura 43:** Condição de  $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,8873 e 0,5887 respectivamente;



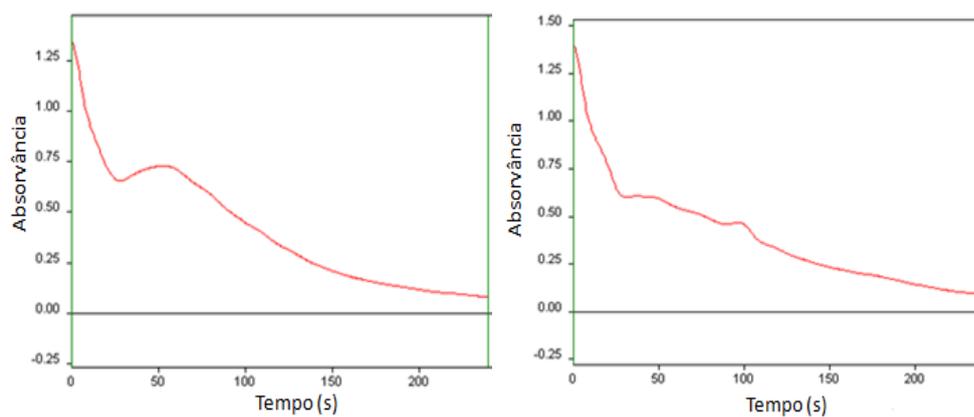
**Figura 44:** Condição de  $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,7642 e 0,6164 respectivamente;



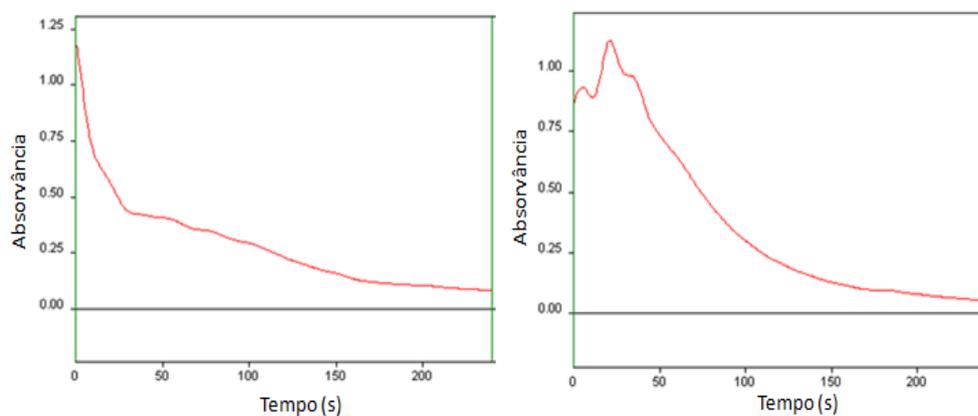
**Figura 45:** Condição de  $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $1,0\%$  e vazão  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.024 e 1.305 respectivamente;



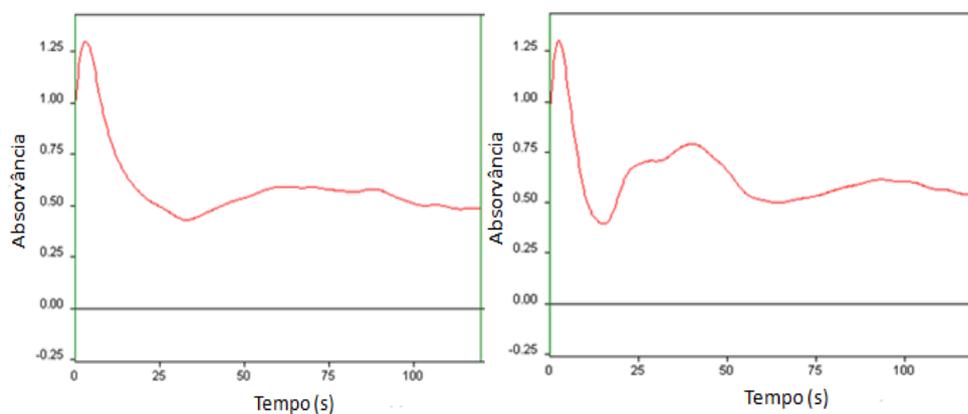
**Figura 46:** Condição de  $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $1,0\%$  e vazão  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.338 e 1.392 respectivamente;



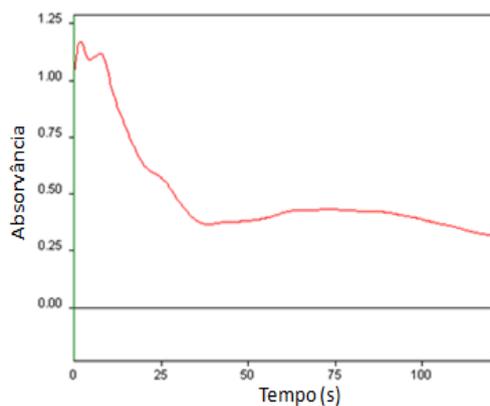
**Figura 47:** Condição de  $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $1,0\%$  e vazão  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.188 e 1.128 respectivamente;



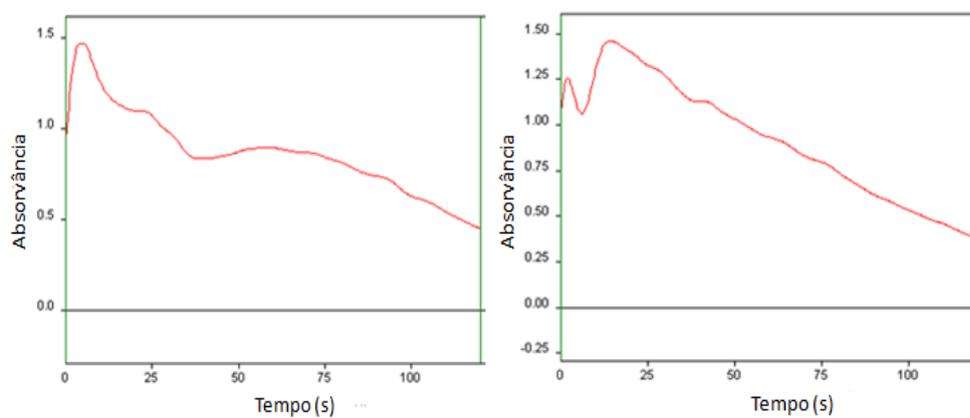
**Figura 48:** Condição de  $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $1,0\%$  e vazão  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.298 e 1.306 respectivamente;



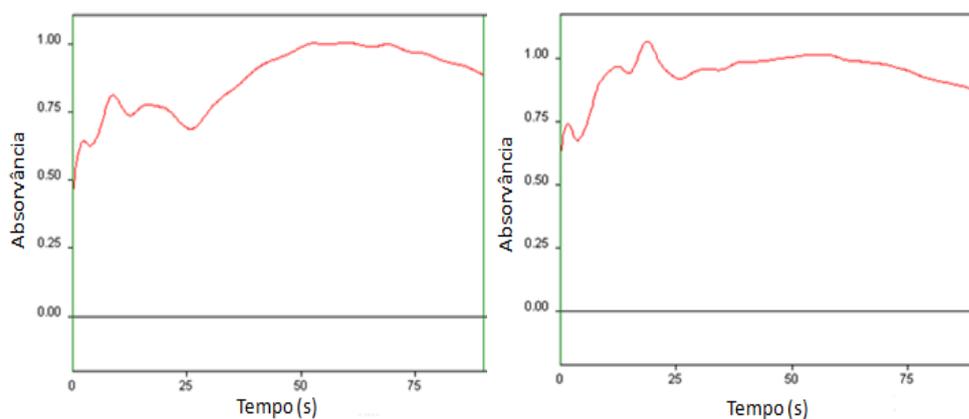
**Figura 49:** Condição de  $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $1,0\%$  e vazão  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.171;



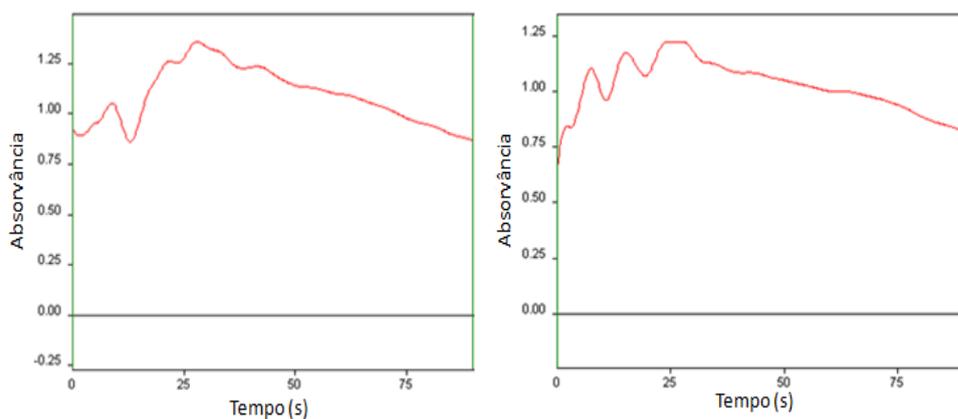
**Figura 50:** Condição de  $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $1,0\%$  e vazão  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.468 e 1.461 respectivamente;



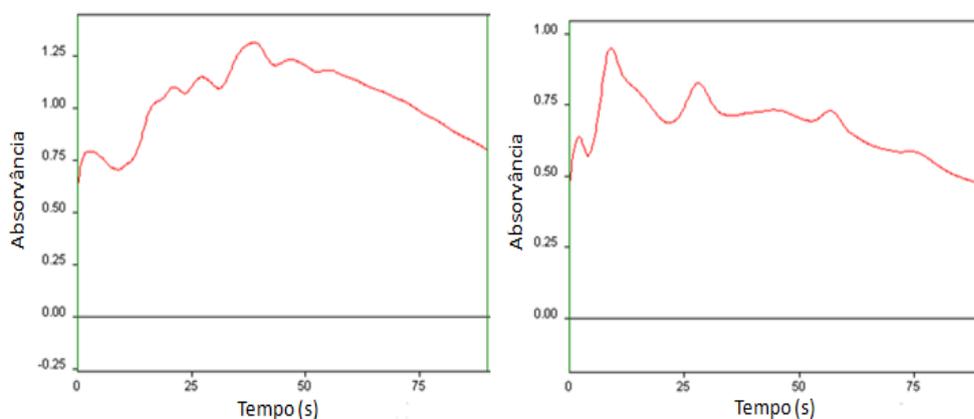
**Figura 51:** Condição de  $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.004 e 1.069 respectivamente;



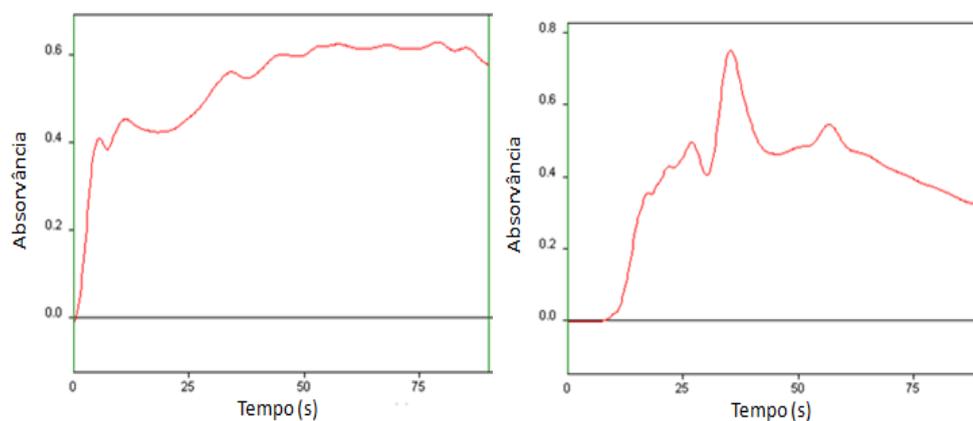
**Figura 52:** Condição de  $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.359 e 1.225 respectivamente;



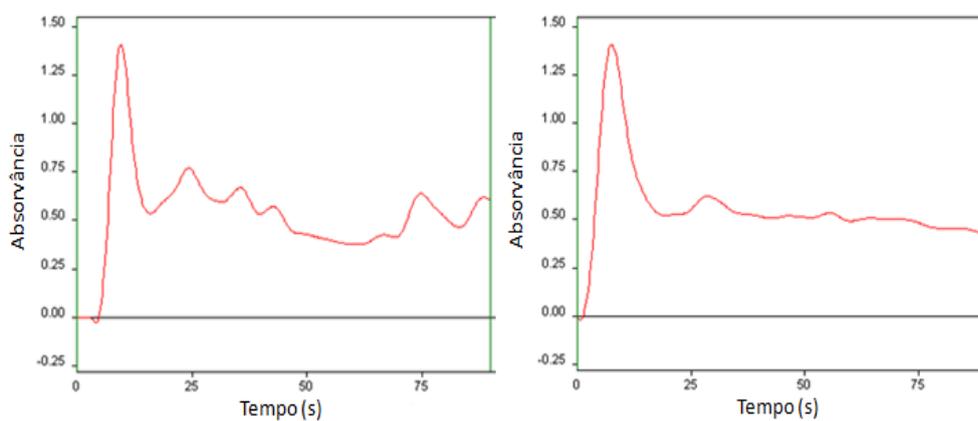
**Figura 53:** Condição de  $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1.319 e 0,9499 respectivamente;



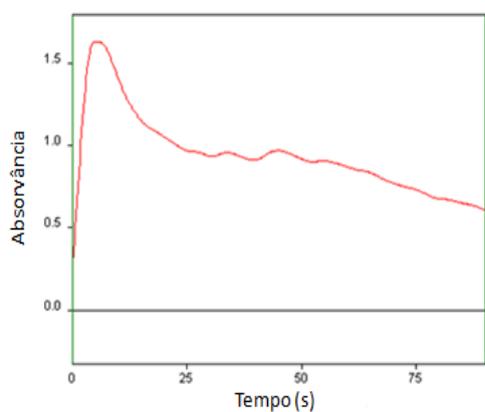
**Figura 54:** Condição de  $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,5\%$  e vazão  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de  $0,6268$  e  $0,7523$  respectivamente;



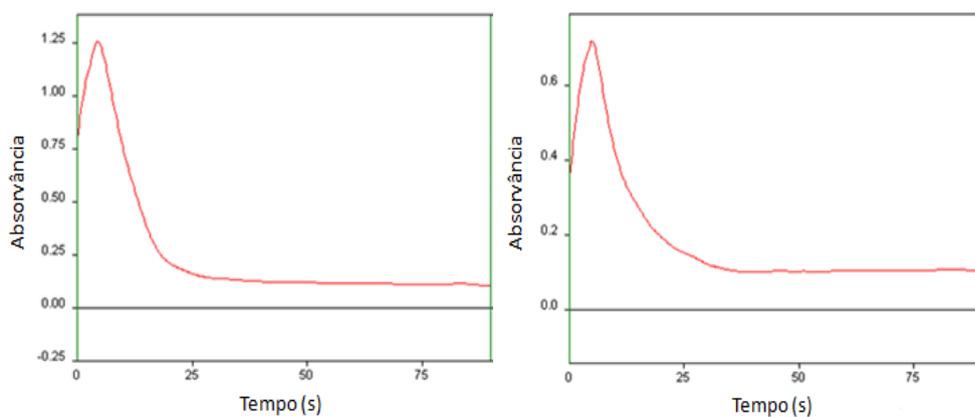
**Figura 55:** Condição de  $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,5\%$  e vazão  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de  $1,407$  e  $1,408$  respectivamente;



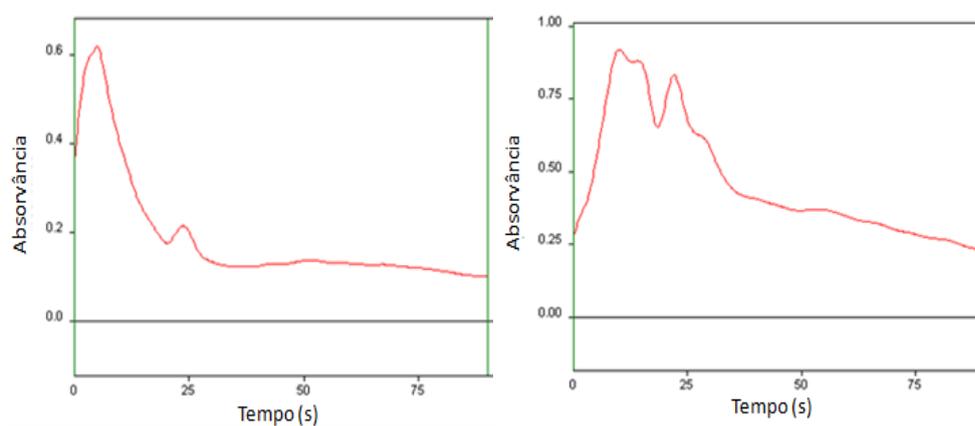
**Figura 56:** Condição de  $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,5\%$  e vazão  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de  $1,629$ ;



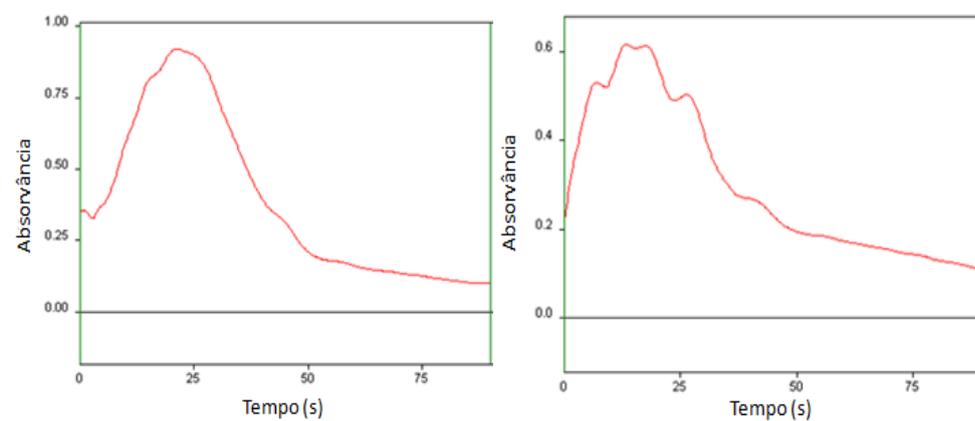
**Figura 57:** Condição de  $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,0% e vazão  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 1,258 e 0,7178 respectivamente;



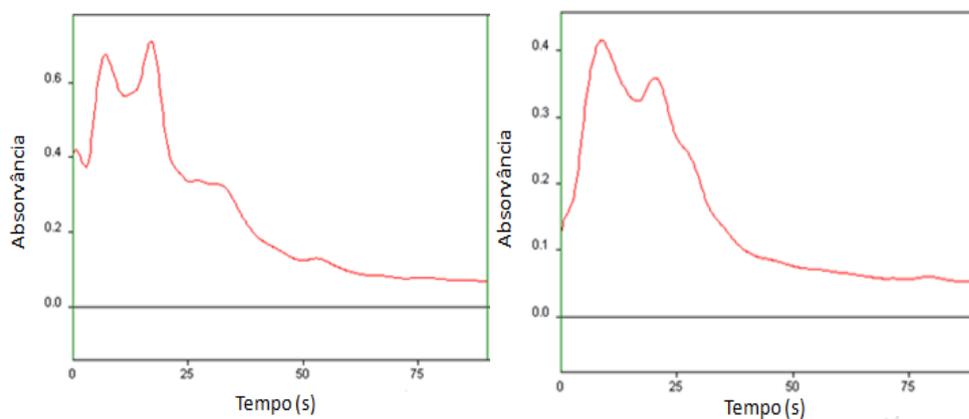
**Figura 58:** Condição de  $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,0% e vazão  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,6210 e 0,9185 respectivamente;



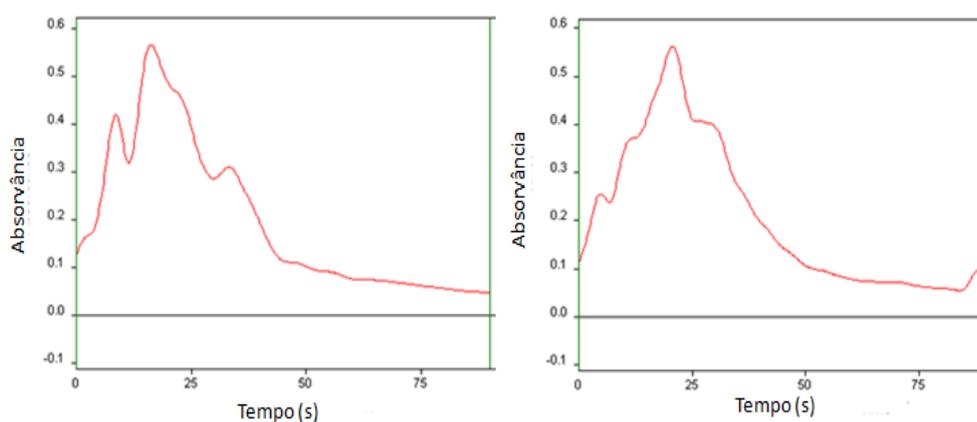
**Figura 59:** Condição de  $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,0% e vazão  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,9212 e 0,6174 respectivamente;



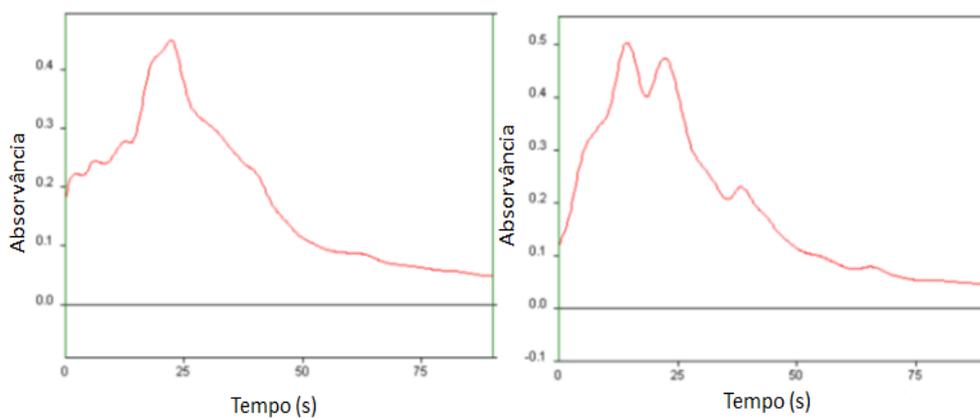
**Figura 60:** Condição de  $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,7100 e 0,4162 respectivamente;



**Figura 61:** Condição de  $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,5667 e 0,5624 respectivamente;

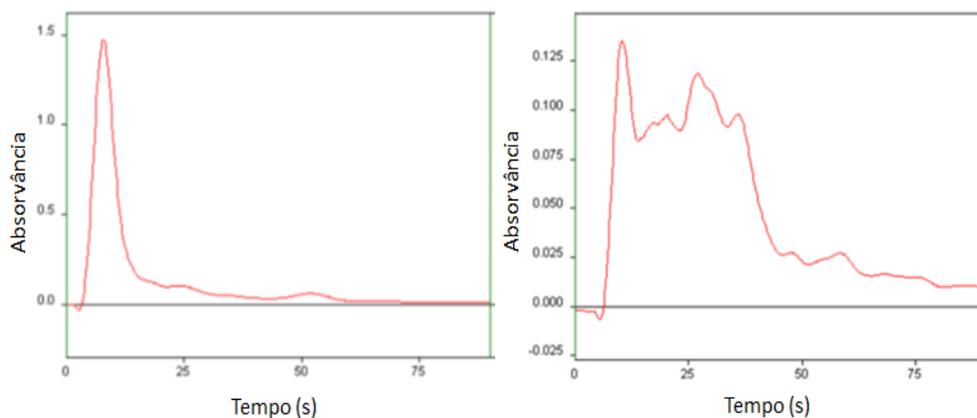


**Figura 62:** Condição de  $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; 1,5% e vazão  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com absorvâncias de 0,4499 e 0,5023 respectivamente;



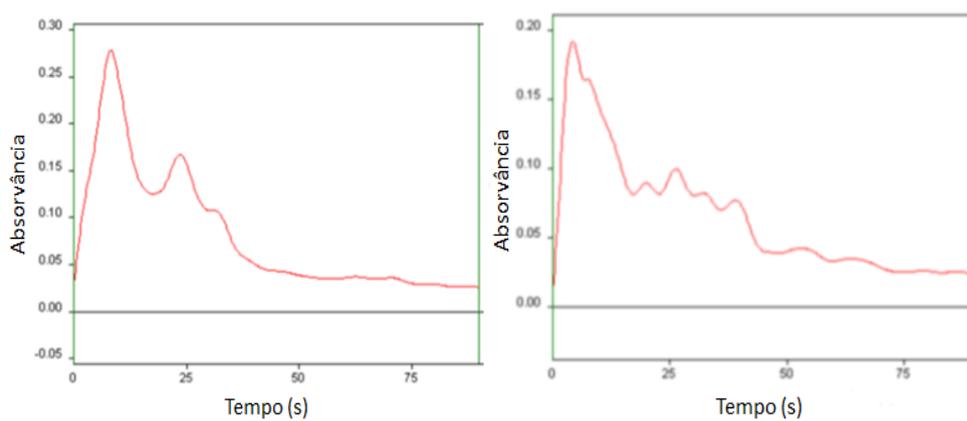
**Figura 63:** Condição de 7,5 mol.L<sup>-1</sup>; 0,5% e vazão 30 mL.min<sup>-1</sup>, com absorvâncias de 1,474

e 0,1357 respectivamente;



**Figura 64:** Condição de 7,5 mol.L<sup>-1</sup>; 0,5% e vazão 40 mL.min<sup>-1</sup>, com absorvâncias de 0,2782

e 0,1918 respectivamente;



**Figura 65:** Condição de 7,5 mol.L<sup>-1</sup>; 0,5% e vazão 40 mL.min<sup>-1</sup>, com absorvâncias de 0,2284;

